

546-15
LAN

UNIVERSIDAD DE MONTEVIDEO

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

TESIS DE DOCTORADO

ACERCA DE LA EXISTENCIA DE IONES COMPLEJOS

EN LAS

SOLUCIONES YODO-YODURADAS

POR

JOSÉ LANZA



MONTEVIDEO

IMPRESA ARTÍSTICA, DE DORNALACHE HNOS.

CALLE CERRO LARGO, 783 y 785

1932

Acerca de la existencia de iones complejos en las soluciones yodo-yoduradas

POR

JOSÉ LANZA

Al iniciar mis investigaciones, relativas al problema que indica el título de este trabajo, he debido estudiar, en primer término, la solubilidad del yodo en el agua, pues si bien hay datos numéricos publicados por diversos autores, los resultados no son siempre concordantes entre sí, y mismo se da el caso de que los de un mismo investigador se contradigan, como puede comprobarse en la tabla que va a continuación, en la que figuran datos tomados en las « Tablas de Landolt » y otras fuentes de información que se indican :

TABLA I

Valores para la « solubilidad » del yodo en el agua

Temperaturas	Valores por cien c. c.	Autor u obra citada
0° C	0.0162	Jones y Hartman ⁽¹⁾
6.3	0.0151	Dossios y Weith ⁽²⁾
10	0.0143	Codex 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⁾

- (1) Journal Am. Chem. Soc., 37 - 241.
- (2) Zeits. Phys. Chem., 1 - 377.
- (3) Fortsch. Chem., I.
- (4) Cf. Dammer, I.
- (5) Ref. Zbl., I.
- (6) Pharm. Z., 43 - 290.
- (7) Journ. Chem. Soc., 93 - 711.

TABLA I (Concl.)

Temperaturas	Valores por cien c. c.	Autor u obra citada
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⁾
50	0.0922	Hartley y Campbell ⁽⁷⁾
60	0.1055	Sanmett ⁽⁹⁾

El problema, dentro de su aparente sencillez, me dió, no obstante, motivo para hacer algunas observaciones que no creo desprovistas de interés, por lo cual me ha parecido conveniente hacerlas conocer, aun cuando no constituyan una cuestión fundamental para el desarrollo del tema propuesto.

En primer término me he procurado, para estas investigaciones, agua pura, entendiendo por tal agua redestilada en presencia de permanganato de potasio y en medio ácido (ácido sulfúrico), y yodo que respondía a las características siguientes: resublimado; volátil sin residuo; exento de agua, de cloro, bromo y cloruro de yodo; soluble por completo en solución de sosa, dando un líquido transparente; punto de fusión 114°; punto de ebullición 184° C a presión normal; densidad a 4° C 4.933 y que «disuelto» en el agua pura no da coloración azul con el engrudo de almidón, habiendo sido este preparado con agua redestilada y almidón lavado con la misma agua hasta que el filtrado de loción no enturbie la solución de nitrato de plata.

En todos los casos me he asegurado, antes de efectuar las dosificaciones del yodo, que no había ácido yodhídrico en presencia; que había siempre yodo sin disolver, es decir, fase sólida, y he repetido las dosificaciones en algunos casos hasta diez veces, aceptando sólo los resultados cuando fueron concordantes. El contacto del yodo con el agua se ha prolongado hasta ocho días en todos los casos, agitando frecuentemente siempre los recipientes, empleando yodo finamente pulverizado a fin de tener la mayor superficie de contacto y llenando casi por completo los recipientes, para evitar en lo posible la acción del aire e impedir que por oxidación se formase ácido yodhídrico, que modificaría notablemente los resultados. Los recipientes conteniendo el agua y el yodo fueron mantenidos, durante los ocho días que duró el contacto, a temperatura constante, y en estas condiciones he obtenido los resultados que expresa la tabla siguiente:

(8) Zeits. Phys. Chem., 7.

(9) Zeits. Phys. Chem., 53-644.

TABLA II

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

Los datos de esta Tabla, si bien no concuerdan en absoluto con los de la Tabla I, que pertenecen a diversos investigadores, son, sin embargo, bastante aproximados, de modo que no presentan en realidad gran interés en lo que se refiere a los valores que expresan, pero no sucede lo mismo en lo que se refiere a las enseñanzas adquiridas durante su determinación. He podido, en efecto, comprobar, que para obtener resultados comparables, es necesario operar teniendo siempre presente que el contacto del yodo con el agua se realice a la temperatura para la cual se quiere fijar la concentración de yodo, no partiendo en ningún caso, para llegar a ello, de una temperatura *superior*. En efecto, he podido comprobar, en el curso de mis investigaciones, que los resultados obtenidos pueden ser muy diferentes, si no se opera de acuerdo con la técnica indicada. La tabla siguiente expresa los valores que corresponden a distintas temperaturas y que son, sin embargo, iguales para todas ellas y son el resultado de dosificaciones hechas en una «solución» preparada a 37° C, de la cual se ha separado después distintas muestras, cada una de las cuales fué enfriada a la temperatura que indica la tabla, conservando en todas las muestras yodo sólido en presencia de la fase líquida y manteniéndolas durante *dos horas* a la temperatura referida.

TABLA III

<u>Temperaturas en grados C</u>	<u>Concentraciones por litro</u>
37°	Grms. 0.4164
22,5	> 0.4164
15	> 0.4164
7	> 0.4164

Como puede verse, en dos horas, en presencia de fase sólida y a temperaturas tan diversas, no ha variado absolutamente nada la concen-

tración del yodo. En vista de este resultado, he estudiado las variaciones de concentración del yodo a una temperatura dada (17°C), partiendo de la obtenida a 37° , y efectuando las dosificaciones en tiempos variables, teniendo siempre la precaución de conservar yodo sólido en presencia de la « solución » problema. La tabla siguiente expresa los resultados obtenidos:

TABLA IV

Concentración en yodo de la « solución » a	37°C	Grms.	0.4164	p. l.
» a las 6 horas de haberla mantenido a 17°C	»	»	0.4107	» »
» » 24 » » » » » »	»	»	0.4073	» »
» » 48 » » » » » »	»	»	0.4005	» »
» » 192 » » » » » »	»	»	0.2631	» »

Así, pues, aún a las 192 horas, es decir, ocho días, la concentración en yodo no ha descendido al valor que le corresponde a esa temperatura, el que, como puede verse en la Tabla II, es de 0.2411; por tanto, ligeramente inferior.

De estas experiencias se deduce claramente que el yodo, o no forma con el agua una verdadera solución o hace excepción a una de las reglas más importantes, que se relaciona con las soluciones saturadas. Es bien sabido, en efecto, que, en presencia de fase sólida, constituida por la sustancia disuelta, no es posible tener soluciones sobresaturadas, mismo en la región denominada metastable, pues el exceso de sustancia disuelta a otra temperatura precipita rápidamente y hasta alcanzar el valor de concentración que corresponde a la temperatura a que se opera, y con el yodo, como vemos, no ocurre lo mismo, puesto que ni en ocho días se ha alcanzado el valor de saturación que correspondería a la temperatura de 17° , inferior, desde luego (casi la mitad), al que tenía la « solución » que sirvió para esta experiencia, y que, como dije ya, había sido saturada a 37°C .

Wernecke ⁽¹⁾, que ha estudiado esta cuestión, aunque con criterio distinto, dice que el disolvente y el cuerpo disuelto presentan, a la temperatura ordinaria, una presión de vapor apreciable, y que se produce desde luego un arrastre de yodo, pudiendo éste, por lo mismo, volatilizarse de la solución, aún en la atmósfera limitada de un tubo de ensayo, y llega a la conclusión de que no hay solución saturada para cada temperatura.

Dietze ⁽²⁾ había observado también que obtenía resultados diferentes en la concentración del yodo en el agua cuando empleaba directa-

(1) Natur Woch., 4 - 141.

(2) Pharm. Zelts., 43 - 290.

mente la temperatura que deseaba alcanzar, que cuando, partiendo de solución preparada a más alta temperatura, enfriaba después hasta la temperatura requerida, siendo así que para sus resultados, que se refieren a 15° C obtuvo, directamente, 1 en 3750, y cuando calentó primero el agua y luego enfrió a 15° C, 1 en 3500.

Mis experiencias, algo más completas, y que figuran en la Tabla II, confirman esta manera de ver de Dietze y permiten generalizarla. Por otra parte, yo creo que la cantidad de yodo contenida en un volumen de agua depende exclusivamente de la temperatura, por la acción que ésta ejerce sobre la presión de vapor del yodo, el cual, en realidad, no se disuelve en el agua, sino que difunde al través de ella, como pudiera hacerlo al través de un gas, si bien más lentamente, por razones fáciles de comprender, y, tal vez cambiando su peso molar, puesto que en el agua es pardo o amarillento, según la concentración, mientras que en cuanto abandona el agua para pasar al aire, en contacto mismo con la superficie líquida, cambia al color violeta, característico de sus vapores. Es fácil observar el hecho señalado por Wernecke con sólo dejar agua yodada en un recipiente de vidrio blanco, no lleno por completo y cerrado con tapa de esmeril; se puede ver en muy breve espacio de tiempo, tanto más breve cuanto más alta es la temperatura, los vapores violeta llenando el espacio vacío y aumentando la intensidad de la coloración con el tiempo transcurrido. Yo he comprobado que si el agua yodada está en contacto con yodo no disuelto y se agita frecuentemente, la concentración, es decir, la cantidad de yodo contenida en un volumen dado de agua, no varía, pero si, por el contrario, no hay fase sólida, dicha concentración disminuye de un modo progresivo, debido a la pérdida por evaporación, llegando a ser completa al cabo de unos días si se destapa el recipiente, de modo que el yodo pase al aire, y se da así el caso de que no obstante ser mayor la presión de vapor del agua que la del yodo, éste se volatiliza en proporción muy superior, como lo prueba el hecho referido. Las tablas que van a continuación demuestran en forma concluyente la verdad de estas afirmaciones:

TABLA V

Valores obtenidos con agua y yodo, éste en exceso siempre, mantenidos a 37°:

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

TABLA VI

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

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

y a los 15 días ha desaparecido por completo el yodo, no dando ya reacción con el engrudo de almidón, ni aún en presencia de yoduro.

A continuación transcribo las presiones de vapor del yodo y del agua a temperaturas iguales, a fin de que puedan ser comparadas por el lector.

TABLA VII

Presiones de vapor en mm. de mercurio

Temperaturas C	Agua (1)	Yodo (2)
50 ^o	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	354.0	15.090
85	433.0	20.210
90	525.0	26.780
95	634.0	35.240

Salta a la vista claramente la notable diferencia de presión para una misma temperatura, y, no obstante, como hemos visto, el yodo se elimina del agua con facilidad y a temperaturas relativamente bajas, como son las normales en nuestros laboratorios (17° en la época en que fueron realizadas estas observaciones).

He de hacer notar también el hecho señalado en la Tabla II, de que el máximo de concentración en yodo se ha obtenido a los 60° C, disminuyendo muy sensiblemente a los 75°, lo cual prueba que la pérdida

(1) Broch: *Agenda du Chimiste*.

(2) Baxta y Grose: *Am. Chem. Soc.*, 37 - 1061.

por evaporación, a esta temperatura, es superior a la cantidad que pasa en el mismo tiempo de la fase sólida al agua.

Vanino y Schmer⁽¹⁾, empleando el reactivo del primero de dichos autores, y que no es otra cosa que sulfato de bario recientemente precipitado, han comprobado que sustrae completamente el yodo del agua yodada y, en cambio, no lo hace de otros disolventes. Como el reactivo indicado actúa igualmente sobre varios coloides que los autores han ensayado, ellos creen que el yodo debe hallarse en el agua al estado coloidal. Yo he estudiado agua yodada, a diversas concentraciones, al ultramicroscopio, y he comprobado la presencia de partículas brillantes, con movimientos brownianos perfectamente visibles, siendo el número de estas partículas, en cada campo, tanto mayor cuanto mayor era la concentración en yodo del agua yodada, y he comprobado también que adicionando a estas pseudo-soluciones yoduro de potasio, el ultramicroscopio ya no revela la presencia de partículas brillantes, presentando así los caracteres de una verdadera solución. También Chandler y Miller⁽²⁾ han comprobado que el yodo puede ser puesto en emulsión en el agua, pero que no es estable, porque se volatiliza, pero que por la adición de coloides protectores se puede estabilizar la suspensión.

Lo expuesto induce a creer que el « agua yodada » — denominación que me parece justificada para sustituir a la de « solución acuosa de yodo » — contiene el yodo en *suspensión* y no *disuelto*, difundiendo al través del agua como lo haría al través de un gas, según lo expuse ya en párrafos anteriores; y queda establecido de modo concluyente, que para determinar la cantidad de yodo que es posible introducir en un volumen dado de agua, hay que tener presente que es necesario operar, en cada caso, partiendo de una temperatura inferior a la que se busca la referida concentración, *sin pasar* de la que se ha elegido para la experiencia, por las razones expuestas.

SOLUBILIDAD DEL YODO EN LAS SOLUCIONES DE YODUROS Y DE OTRAS SALES

La segunda cuestión que he estudiado se relaciona con la solubilidad del yodo en las soluciones de yoduros en general y también de otras sales y en particular del yoduro de potasio. Me propuse, en primer término, determinar la cantidad de yodo que sería posible disolver en una solución saturada de yoduro de potasio a 15° C. Pesé gramos 5.0846 de yoduro puro para análisis, de Kalbaum, para cuya disolución

(1) Arch. de Farm., 253-47.

(2) Chemistry, 31-1091.

completa se necesitarían 3.6 c. c. de agua destilada. Agregué solamente 3 c. c. con el fin de que algunos cristales quedaran sin disolver, como así sucedió en efecto, asegurando con la presencia de fase sólida la saturación de la solución; fui agregando entonces, por pequeñas porciones, yodo hasta la cantidad de grms. 11.5876, con lo que se obtuvo la saturación de la solución de yoduro, puesto que quedaron cristales de yodo sin disolver, en cantidad fácilmente apreciable a simple vista. En ese momento observo que los cristales de yoduro que habían quedado sin disolver han desaparecido; en vista de ello, agrego nuevas porciones de yoduro hasta llegar de nuevo a la saturación, dejando también cristales sin disolver, pero entonces compruebo que el yodo, que había quedado como fase sólida en la solución saturada, ha desaparecido a su vez, quedando ahora como única fase sólida los cristales de yoduro; intento saturar de yodo nuevamente, y cuando lo he conseguido, compruebo otra vez que los cristales de yoduro han desaparecido, disueltos en la solución yodo-yodurada, y repito el ciclo, obteniendo siempre idénticos resultados, lo que me permite establecer la conclusión siguiente: *no hay solución saturada a la vez de yoduro de potasio y de yodo, pues cuando está saturada para una de estas sustancias, no lo está para la otra, y viceversa.*

Además, en el hecho referido hay otra cuestión interesante, y es que con sólo los 3 c. c. de agua agregados al principio de la experiencia, bastantes apenas para disolver el yoduro inicial, se ha podido disolver una cantidad de éste 5 veces superior a la que pudiera disolver en ausencia del yodo, y aún podrían, en realidad, agregarse nuevas porciones, que serían disueltas igualmente, puesto que, como vimos, el ciclo no tiene fin, al menos aparentemente, con lo cual viene a demostrarse que la presencia del yodo facilita la disolución del yoduro, y como, por otra parte, cuando el exceso de yoduro ha sido disuelto a favor de la intervención del yodo, es posible disolver nuevas porciones de yodo, ello induce a pensar en la solubilidad recíproca del yodo y del yoduro.

Ya Lewis y Wheeler⁽¹⁾ habían demostrado que el yoduro de potasio era soluble en el yodo líquido, en experiencias realizadas a 120°, 140° y 160°, probando, al mismo tiempo, que en ese medio líquido actúa como electrolito, presentando una gran conductividad. Por otra parte, y aunque el caso no sea exactamente lo mismo, puesto que en vez del agua como disolvente interviene el nitrobenzeno, Dawson y Gawler⁽²⁾ han comprobado que en este medio líquido es posible disolver 240 gramos de yoduro de potasio y 700 gramos de yodo por litro de nitro-

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

(2) Journ. Chem. Soc., 81 - 524.

benceno, siendo así que, en ausencia del yodo, el mencionado producto no disuelve nada de yoduro de potasio.

Mencionaremos, además, para completar este estudio de la solubilidad del yodo en las soluciones de yoduros, que ya Gay Lussac⁽¹⁾, en 1814, es decir, « sólo dos años después del descubrimiento del yodo por Courtois, comprobó que la adición al agua de yoduros aumenta la solubilidad del yodo en el referido disolvente », y más tarde Dossios y Weith⁽²⁾, Gore⁽³⁾, Noyes y Seidensticker⁽⁴⁾ han realizado también investigaciones tendientes a resolver este problema, o más bien dicho, a encontrar una explicación satisfactoria del hecho.

Gay Lussac hacía notar que el color de las soluciones yodo-yoduradas es semejante al de otras soluciones de yodo en que no interviene el yoduro, y que esto, unido a que pierden fácilmente *todo* el yodo por ebullición o por evaporación a seco en presencia del aire, « es prueba de que la combinación es muy débil ».

Dossios y Weith⁽⁵⁾, estudiando la solubilidad del yodo en las soluciones saturadas de yoduro de potasio, comprobaron que éstas, por adición de agua, precipitan yodo, y que, además, el yodo disuelto puede ser eliminado por completo soplando aire al través de la solución, concluyendo por convencerse de que no hay combinación, sino simple disolución.

Estas dos tesis han sido sostenidas después por diversos investigadores, a más de los ya citados en párrafos anteriores, pudiendo, no obstante, aún hoy después de los numerosos estudios realizados y que he de discutir más adelante, afirmarse que, en definitiva, el punto no ha sido resuelto en forma que no deje dudas.

Yo, en vista de las comprobaciones que me permitió realizar la investigación llevada a cabo con objeto de determinar la solubilidad del yodo en las soluciones saturadas de yoduro, y que ya he relatado, me propuse estudiar la cuestión en otro sentido. Puse en un mortero dos partes de yodo y una de yoduro de potasio, triturando la mezcla repetidas veces y por espacio de varias horas; pude así observar en poco tiempo el cambio que experimenta, tomando primero un aspecto pastoso, apareciendo en distintos puntos, sobre las paredes del mortero y la mano del mismo, pequeñas gotas brillantes, cuyo número y tamaño aumentan poco a poco, transformándose, más tarde, en un líquido muy denso, casi negro, cuya superficie tiene aspecto brillante de acero, mientras una

(1) Ann. Chem., 91-72.

(2) Zeits. Ch., 5-380.

(3) Proc. Roy. Soc., 45-440.

(4) Am. Chem. Soc., 21-217.

(5) Zeits. Ch., 5-380.

parte del yodo queda al estado sólido en el fondo del mortero y en parte adherido a las paredes del mismo. 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 disminuido esa densidad; pero la separación cesa en un momento determinado, de tal manera que nuevas adiciones de agua no descomponen ya la mezcla yodo-yodurada, y esto cualquiera sea ahora la cantidad de agua que se agregue.

De esta experiencia podría 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 a la temperatura ordinaria; y el paralelismo en este caso no se limitaría solamente al hecho mencionado, puesto que, en efecto, el alcanfor, prácticamente insoluble en el agua (1 en 800), se disuelve, no obstante, como he podido comprobarlo, si en el agua hay disuelto cloral, siendo la cantidad de alcanfor disuelta proporcional a la cantidad de cloral disuelta en el agua, exactamente igual a lo que ocurre con el agua que contiene yoduros en relación con la solubilidad del yodo. Pero, si al agua que contiene cloral se le continúa agregando alcanfor, llega un momento, definido por la cantidad de cloral en el agua, en que la solución se vuelve lechosa y lentamente se separa en dos capas líquidas: una, más densa, formada por cloral y alcanfor, idéntica, por consiguiente, a la mezcla preparada por trituración de los dos componentes, y otra, menos densa, que está constituida por agua conteniendo aproximadamente la décima parte del cloral primitivamente agregado y una proporción equivalente de alcanfor.

Se tiene así una mezcla ternaria, en la cual, por adición continuada de una de las partes constitutivas, soluble solamente en una de las otras dos (alcanfor en el cloral), se produce la separación del cloral y el agua, no obstante la gran solubilidad de aquél en ésta (1 parte en 0.25 de agua), y se tiene así, en contacto con la capa acuosa, limitada por una superficie netamente visible, la solución cloral-alcanfor.

A primera vista parecería 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 del yoduro de potasio y yodo, de modo que sería entonces una mezcla binaria; no es así, sin embargo, pues para que la disolución del yodo en el yoduro dé una mezcla líquida, es necesario una pequeña cantidad de agua, habiendo comprobado que si se utiliza yodo y yoduro secos y se mezclan por

trituration en una atmósfera seca, no se produce liquefacción de la mezcla, si bien la solución del yodo en el yoduro sólido es evidente, como lo demostraré más adelante; en cambio, si las dos sustancias se mezclan en contacto con el aire no desecado, lentamente la mezcla absorbe agua de la atmósfera y se licúa. He procurado determinar experimentalmente la cantidad de agua necesaria para que este proceso se realice, y los ensayos efectuados me permiten establecer que, *para una cantidad constante de yoduro, la cantidad de agua varía de manera inversa a la cantidad de yodo* (gráfica 7). Así, en una experiencia, 30.015 gramos de yodo, mezclados con 15.185 gramos de yoduro, fueron transformados en mezcla líquida perfectamente estable aún a 0° C, por adición de un c. c. de agua, cantidad que no puede ser sobrepasada sin que se produzca simultáneamente precipitación de yodo; una segunda experiencia fué hecha con 7.36 grms. de yoduro de potasio y 13.27 grms. de yodo, licuando completamente esta mezcla con 0.5 c. c. de agua, y por último, una tercera con 5.06 grms. de yoduro y 10.018 grms. de yodo fué licuada con 0.9 c. c. de agua. En todos estos casos la disolución del yodo y del yoduro ha sido completa, y en todos también, de acuerdo con lo ya expuesto anteriormente, la adición de más agua provoca la separación de yodo en escamas, cesando cuando la cantidad de agua es tal que la relación de concentraciones del yoduro y el yodo pueden expresarse por la ecuación $C/C' \equiv K$, siendo C y C' las concentraciones de las referidas sustancias.

De estas experiencias y de las que he referido en páginas anteriores, se deduce que es posible disolver cantidades considerables de yodo y de yoduro en un volumen de agua muy inferior al que sería necesario para disolver separadamente estas sustancias, lo que unido a las comprobaciones de Dawson y Gawler, ya citados, lleva a la conclusión de que hay solubilidad recíproca entre el yodo y el yoduro de potasio.

Yo he repetido la experiencia de Dawson y Gawler, empleando cloroformo en lugar de nitrobenceno como disolvente, y he podido obtener la disolución de 5.60 grms. de yoduro de potasio en un litro de cloroformo, que tenía disuelto previamente 40.62 grms. de yodo, mientras que el cloroformo solo no disuelve más que trazas de yoduro; sin embargo, no es posible generalizar estos resultados, por cuanto la misma experiencia efectuada con sulfuro de carbono me ha dado resultado completamente negativo, no habiendo podido disolver nada de yoduro, aún 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 lo he descrito en párrafos anteriores, ocasiona la separación de yodo en escamas, como lo habían comprobado también Dosios y Weith, ya citados, para soluciones concentradas, y que según mis experiencias, 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 concentración de ambas sustancias, y el resultado de mis ensayos me lleva a la conclusión, ya expresada más arriba, 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: $C/C' = K$. Este hecho es general, pues siempre que se agrega agua a una solución muy concentrada de yodo, hemos visto que éste se separa, pero hay que advertir que esto sucede sólo en el caso de que la cantidad de yoduro, a expensas del cual el yodo se haya disuelto, sea inferior a la del yodo, como lo prueban las experiencias siguientes, que son las que me han llevado a la conclusión expresada en la fórmula que antecede.

Intentaba yo preparar, para otro género de investigaciones, que expondré más adelante, 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 de un litro de capacidad, agrego unos 20 c. c. de agua caliente, para favorecer la rápida disolución del yodo, observando que ella es completa en pocos momentos; pero, cuando intento agregar más agua, para llevar, después de enfriamiento a $15^{\circ}C$, el volumen a un litro, se produce una precipitación de yodo en pequeñas escamas y en gran cantidad. Completo, no obstante, el litro en otro matraz aforado, filtrando por algodón de vidrio, para eliminar el yodo precipitado, lavando con agua destilada el filtro, y una vez obtenido el litro de solución, 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 grms. de 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 deposita 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 las experiencias con cantidades de yodo y de yoduro diversas, 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 los resultados numéricos de esas experiencias:

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

$$3.^{\circ} \frac{KI}{I} = \frac{2.364}{1.8039} = 1.3 \text{ o } \frac{x KI}{x I} = 1.0; \quad 4.^{\circ} \frac{KI}{I} = \frac{2.118}{1.587} = 1.3 \text{ o } \frac{x KI}{x I} = 1.0$$

donde x representa equivalentes gramos.

Aparentemente esta constancia daría la impresión de la posibilidad de una combinación entre el yodo y el yoduro de potasio, permitiendo establecer, por las relaciones obtenidas, la ecuación siguiente: $2 KI + I_2 = 2 KI_2$, y tendríamos, puesto que la solución conserva su carácter de electrolito, K' e I', como anión y catión, respectivamente. Pero pensé, en seguida, que antes de generalizar, sería correcto estudiar la cuestión colocándose en condiciones distintas, ya que bien pudiera ocurrir que la temperatura influyera también en la cantidad de yodo disuelto y por lo tanto en las relaciones entre yodo y yoduro, y esta presunción resultó perfectamente justificada, como lo prueba la tabla siguiente, que expresa los resultados obtenidos a distintas temperaturas, conservando constante la concentración del yoduro:

TABLA VIII

Temperaturas	Concentraciones en yodo
17° C	Grms. p. l. 6.591
37° »	» » » 7.345
60° »	» » » 7.997
75° »	» » » 7.045

Vemos que hasta 60° C la concentración en yodo aumenta con la temperatura, exactamente igual a lo que ocurre con el agua sola, y a los 75° se produce una sensible disminución, lo que prueba que a esa temperatura la pérdida por evaporación es superior a la cantidad de yodo que se disuelve en el mismo espacio de tiempo. Es casi innecesario

sario que diga que en todas estas experiencias hubo constantemente fase sólida en presencia de la solución. Si ahora procuramos establecer las relaciones que corresponden a la fórmula $C/C' = K$, nos encontramos, como es lógico, con resultados variables para cada temperatura, lo que nos demuestra que la constante hallada a 15° C es, como me lo presumía, una coincidencia, puramente casual.

$$1.^{\circ} \text{ a } 17^{\circ} - \frac{KI}{I} = \frac{8.3015}{6.5910} = 1.26 \text{ o } \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 0.96; \quad 2.^{\circ} \text{ a } 37^{\circ} -$$

$$\frac{KI}{I} = \frac{8.3015}{7.3450} = 1.13 \text{ o } \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 0.86; \quad 3.^{\circ} \text{ a } 60^{\circ} - \frac{KI}{I} = \frac{8.3015}{7.9970} = 1.03 \text{ o}$$

$$\frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 0.70; \quad 4.^{\circ} \text{ a } 75^{\circ} - \frac{KI}{I} = \frac{8.3015}{7.0450} = 1.18 \text{ o } \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 0.90.$$

Como se ve por estas observaciones, la relación hallada a 15° C y que puede expresarse por la fórmula KI_{15} , es puramente accidental, y la Tabla VIII, cuyos resultados están también expresados en la gráfica (ver pág. 70), 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 hasta los 60°, punto de la máxima solubilidad, sin presentar ningún ángulo, es decir, que tiene todas las características de las gráficas que representan solubilidades que aumentan con la temperatura y no 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, puede haber dos clases de soluciones estables, a saber: 1.°, las que tienen una cantidad de yodo superior a la del yoduro, que sólo es posible obtener con muy poca agua, siendo ésta, como ya he dicho, tanto menor cuanto mayor es la cantidad de yodo, para una cantidad constante de yoduro, soluciones que precipitan yodo si se les agrega agua en cantidad suficiente, y 2.°, 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 compatibles, el que expresa la fórmula general expuesta en párrafos anteriores, es decir, $C/C' = K$, siendo K constante para cada temperatura, o, en otros términos, si T es también constante. Parsons, y Parsons y Whittemore ⁽¹⁾ han publicado algunas notas relativas al estudio que hicieron de mezclas ternarias, entre

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

las cuales la formada por KI, I y H₂O. Estas notas han sido discutidas por Grinnell Jones ⁽¹⁾ recientemente, en un interesante trabajo, llegando a conclusiones contrarias a las de Parsons y colaboradores. Yo no comparto las conclusiones de Grinnell Jones, estando, por el contrario, de acuerdo con Parsons, pero aunque dejo para más adelante la discusión de las conclusiones referidas, cuando estudie el problema en su conjunto, creo, no obstante, útil transcribir aquí, resumidas, algunas de las observaciones de Parsons y colaboradores, porque, demostrado como queda en lo ya expuesto por mí 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 Parsons: « Dos hechos deben ser establecidos: 1.º, ha existido « por algún tiempo en la literatura química un principio claramente de- « finido, aparentemente inadvertido para la mayoría de los autores, el » que explica muchas de las discrepancias aparentes de la teoría de la » disociación sin recurrir a la formación de moléculas complejas; 2.º, un » sólido disuelto frecuentemente actúa como disolvente, o si uno prefiere » verlo así, altera la naturaleza del líquido en el que se disuelve, transfor- » mándose 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 tengan uno con otro. Desgraciadamente, el efecto debe « quedar, por lo menos al presente, cualitativo.

« El principio claramente definido a que nos hemos referido es de- » bido a Miller ⁽²⁾, 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. »

Parsons 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 » mezcla ternaria de A, B y C, entonces $\frac{du_C}{dm_A} = \frac{du_A}{dm_C}$, donde u_A y u_C » son las potencias de estas sustancias en la mezcla, en el sentido que » la palabra es usada por Gibb, y m_A y m_C son las cantidades de es- » tos componentes en la mezcla. Miller arguye que si la adición de A

(1) Journ. Phys. Chem. Soc., 24-873.

(2) Journ. Phys. Chem. Soc., 1-633.

- » a la solución saturada de 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 Parsons 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 congelación.»

Parsons dice después: « Aun cuando la semejanza de una mezcla de agua y alcohol (o ácido acético) a una mezcla de agua y de yoduro de potasio es manifiesta, es ciertamente verdad que el pensamiento del escritor corriente es que el yodo se disolvería en la primera mezcla simplemente, porque es soluble en el alcohol, pero la idea de que pueda disolverse en el segundo, simplemente porque es soluble en yoduro de potasio, parece que nunca se les ocurrió a los muchos investigadores de este interesante fenómeno. Por algunos podría sostenerse, y puede ser que correctamente, que el yodo no es soluble en un componente de la mezcla binaria, pero sí en la fase líquida considerada como un simple líquido. Desde que la diferencia estriba sólo en el punto de congelación de uno de los componentes de la mezcla, no existe diferencia entre un sólido disuelto y un líquido disuelto y tenemos el mismo derecho a considerar al yodo como soluble en el yoduro de potasio, este mismo transformado en líquido por su solución en el agua, como a considerarlo soluble en el alcohol acuoso y *per se*, no hay más necesidad de recurrir a la formación de moléculas complejas en el primer caso que en el segundo, para explicar una elevación en el punto de congelación. En ambos casos se llega a las deducciones de las conclusiones de Miller, desde que las soluciones saturadas, si se diluyen 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 cualquier otro sólido soluble en ácido acé-
» tico e insoluble o muy poco soluble en agua, siempre que trabajemos,
» por supuesto, con tales concentraciones de ácido acético que sea el
» agua la primera en congelarse al enfriar.»

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

E. Quercioli⁽¹⁾ ha estudiado también mezclas ternarias y pseudobinarias formadas por 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, en cambio⁽²⁾, estudiando igualmente 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 $70^\circ C$.

Yo creo que si sucede con el yoduro de bario como con el de potasio, es decir, si hay solubilidad recíproca, como es lógico suponer, puesto que la solubilidad del yodo aumenta también como en presencia de aquél, la interpretación que debe darse a los resultados de Rivett y Packer es la que ya he expuesto para el yoduro de potasio. No se concibe, en efecto, cómo un poliyoduro que se supone como no estable a $25^\circ C$, porque la presión 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 yodoyoduradas pierden constantemente yodo y de un modo progresivo.

Aunque ya Mac Lauchlan⁽³⁾ había estudiado la influencia de algunas sales en la solubilidad del yodo en soluciones acuosas, sin poder fijar reglas al respecto, yo he creído útil realizar idénticos estudios, que expondré a continuación, los que me permiten llegar a la conclusión de que la mayor parte de las sales, aún a grandes concentraciones, y con excepción de los yoduros y los bromuros — éstos en proporción, desde luego, notoriamente inferior — no modifican o sólo lo hacen en muy exiguas proporciones, la solubilidad del yodo.

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

(2) Chem. Soc., 131-1432

(3) Zeits. Phys. Chem., 44-600.

He aquí ahora los resultados a que me he referido:

1.º Fluoruro de sodio y Fluoruro de amonio: con soluciones a 5 por ciento la concentración del yodo es igual a la que presenta el agua sola en iguales condiciones de temperatura. No hay, pues, modificación en la solubilidad.

2.º Cloruro de sodio: en soluciones a 5 y 10 por ciento no afecta la solubilidad.

3.º Cloruro de amonio: la cantidad de yodo contenido en una solución a 5 por ciento y a 25º C es de 0.5331 grms. p. l. y en solución a 10 por ciento 0.7996 grms. p. l. (en agua sola, 0.3313). Hay, pues, un pequeño aumento.

4.º Cloruro de potasio: en solución a 5 por ciento 0.5489 grms. p. l., es decir, que hay también un pequeño aumento.

5.º Cloruro de magnesio: a 20º C y en solución a 5 por ciento 0.3629, a 10 por ciento 0.4935 y a 20 por ciento 0.7646, es decir, que la concentración en yodo aumenta con la concentración en cloruro, igual que los yoduros y, en general, que con todas las sales que afectan la solubilidad.

6.º Cloruro de estroncio: a 25º C y concentración de 10 por ciento 0.6631.

7.º Cloruro de cadmio: a 5 por ciento y lo mismo a 10 por ciento no se ha observado ningún aumento.

8.º Bromuro de sodio: a 5 por ciento y a 17º C 0.9362 grms. p. l.

9.º Bromuro de potasio: a 5 por ciento y a 17º C 1.041 grms. p. l., a 25º C e igual concentración 1.307 y a 37º C 2.031 grms. p. l.

10.º Bromuro de amonio: a 5 por ciento y a 20º C 2.311 grms. p. l. y a 10 por ciento 4.9756 grms. p. l.

Como se ve, los bromuros son los que más afectan la solubilidad, y entre éstos, de los estudiados, es el de amonio el que más hace sentir su presencia. He estudiado, además, la acción del sulfato de sodio, de potasio y de amonio y de los fosfatos de los mismos metales, comprobando que no modifican la concentración del yodo en el agua.

Veamos ahora la acción de los yoduros, excepción hecha del de potasio, ya estudiado en páginas anteriores:

1.º Yoduro de sodio: preparando una solución N/10 de este yoduro y procediendo en todo como en el caso del yoduro de potasio, he podido comprobar que a 15º C la cantidad de yodo que queda disuelta es exactamente de 12.693 grms. por litro, es decir, que también aquí se da la coincidencia de la relación $\text{NaI} + \text{I} = \text{NaI}_2$, pero la misma solución

N/10 de yoduro de sodio, a 25° C, disuelve 14.216 grms. p. l., o sea 1.523 grms. más para un aumento de 10°, y a 35° la cantidad de yodo disuelta fué de 15.732 grms., o sea 1.516 más que a 25; por tanto, para un aumento igual de temperatura tenemos un aumento también igual de la concentración en yodo; en otros términos, para una concentración de yoduro constante, la del yodo es proporcional a la temperatura, como para el yoduro de potasio, incluso en lo que a la máxima temperatura se refiere, siendo también aquí la de 60° C, pues a 70° ya hay disminución en la concentración.

2.º Yoduro de amonio: la solución N/10 puesta en contacto con yodo, en condiciones iguales a los otros yoduros, da, a la temperatura de 15° C, una concentración en yodo de 11.994 grms. p. l. y a 25° 13.518, es decir, que hay menos yodo disuelto.

3.º Ácido yodhídrico: para preparar la solución de este ácido se hizo pasar una corriente de gas sulfhídrico a través del producto existente en el laboratorio, hasta desaparición de toda traza de yodo libre; se eliminó después por el calor el gas sulfhídrico y se dosificó el ácido por el nitrato de plata, que nos da una concentración en HI de 49.04 por ciento. Diluyendo convenientemente preparo la solución N/10 de HI, poniendo en un matraz la cantidad requerida (26.1 c. c.) y agregando en seguida yodo en exceso, procediendo después para completar el litro en iguales condiciones que para los yoduros. La cantidad de yodo que queda disuelta, después de completar el litro y separar por filtración el yodo precipitado, es de 13.669 grms. p. l., o sea 0.976 grms. más que para los yoduros de sodio y potasio en las mismas condiciones, es decir, a 15° C.

4.º Yoduro de estroncio: la solución N/10, operando siempre en igualdad de condiciones, contiene p. l. 9.3295 grms., 9.710 a 25° y 9.901 a 35°, cantidades notablemente inferiores a las obtenidas con los yoduros de sodio, potasio y amonio y con el ácido yodhídrico.

5.º Yoduro de cadmio: preparada la solución N/10 de este yoduro y siguiendo la técnica ya descrita para la disolución del yodo, compruebo que la cantidad disuelta a 15° C es de 1.2690, es decir, que la solución es N/100 para el yodo, o, en otros términos, que la cantidad de yodo disuelta es la décima parte de la que disuelven los yoduros alcalinos, y también aquí un aumento de temperatura, para igual concentración en yoduro, produce un aumento correlativo de yodo, pues a 25° C la concentración es de 1.5730 grms. p. l.

Quizá la formación de autocomplejos, como, p. ej., el $(CdI_2)_2Cd$, que es conocido, sea la causa de esta anomalía.

Hubiera sido mi deseo estudiar la acción de los yoduros de bario, calcio y magnesio, pero no me fué posible obtener dichos productos, ni en esta capital, ni tampoco en Buenos Aires.

Como se ve, la manera de comportarse los yoduros y bromuros estudiados confirma la tesis sostenida a propósito del yoduro de potasio, y que hemos de ver robustecida cuando estudiemos otros puntos del problema y en particular el que se relaciona con el coeficiente de repartición, sin duda el más importante desde el punto de vista de mis investigaciones.

COEFICIENTE DE REPARTICIÓN

Conocido es de todos el principio establecido por Berthelot y Jungfleisch⁽¹⁾, y no lo son menos las excepciones comprobadas por Nernst⁽²⁾, así como los trabajos de Roloff⁽³⁾ y de Jakowkin⁽⁴⁾ sobre el aumento de solubilidad del bromo y del yodo en las soluciones de bromuros y yoduros, respectivamente, trabajos que han conducido a los referidos autores a la conclusión de que ese aumento de solubilidad se debe a la formación de iones Br_3^- e I_3^- . Jakowkin, aplicando al caso del yodo el coeficiente de repartición, lo mismo que había hecho ya anteriormente Roloff para el bromo, y ambos bajo la inspiración de Nernst, determinaba el yodo libre existente en la solución yodo-yodurada y contaba el yodo restante como combinado al yoduro, con el cual formaría un triyoduro, con el ión I_3^- ya referido.

Estas experiencias de Jakowkin fueron repetidas por Dawson⁽⁵⁾, por Noyes y Seidensticker⁽⁶⁾ y otros investigadores, siguiendo todos la técnica y el razonamiento de aquél y llegando a idénticas conclusiones.

La base química de estas observaciones está en la ecuación de equilibrio siguiente: $\frac{(\text{KI})(\text{I}_2)^m}{(\text{KIml}_2)} = K$, y el razonamiento para el caso en estudio será, que si se supone que una solución de yoduro de potasio contiene un mol de yodo y que x partes de este mol son libres, entonces $1 - x$ estará combinado al yoduro de potasio, y si designamos por a la cantidad total de yoduro de potasio, es decir, el número de moles de yoduro para un mol de yodo, la cantidad de yoduro libre será $a - (1 - x)$ o lo que es lo mismo, $a - 1 + x$, y la cantidad de yoduro combinado

(1) Ann. Chim. Phys., 4^a serie, 26-326.

(2) Zeits. Phys. Chem., 8-110.

(3) Zeits. Phys. Chem., 13-341.

(4) Zeits. Phys. Chem., 20-19.

(5) Chem. Soc., 79 - 238 y 80 - 790.

(6) Zeits. Phys. Chem., 27 - 357.

al yodo será igual a $1 - x$. Si en la solución se tiene el equilibrio $KI_mI_2 = KI + mI_2$, la ley de acción de las masas dará $(KI) (I_2)^m = K (KI m I_2)$, y si se introducen estos valores en la ecuación de disociación, tendremos: $(a - 1 + x) (x)^m = K (1 - x)$. Admitiendo que m es igual a 1, es decir, que a cada mol de yoduro se agrega un mol de yodo, la constante de disociación será $K = \frac{(a - 1 + x) (x)}{(1 - x)}$. Cal-

culando el valor de x según el principio de repartición o sea determinando el yodo libre por el referido principio, e introduciendo en la ecuación anterior los valores encontrados, Jakowkin encuentra que K es constante, lo que prueba que la solución contiene el complejo KI_3 .

El razonamiento, por lo menos teóricamente, es científicamente correcto, pero, como veremos, aplicado al caso en estudio presenta puntos débiles, que yo voy a estudiar en detalle.

Al iniciar este trabajo me propuse, yo también, verificar experimentalmente el coeficiente de reparto, y al buscar en diversas obras el valor del coeficiente dado por Berthelot y Jungfleisch, no teniendo en ninguna de nuestras bibliotecas la revista «Ann. Chim. Phys.», donde fué publicado el estudio de estos autores, me encontré con que las cifras variaban sensiblemente de unos autores a otros $\left(\frac{400}{1}; \frac{200}{1}\right)$ en las di-

versas fuentes consultadas. En vista de ello resolví determinarlo yo también, y el resultado de mis investigaciones en ese sentido no pudo ser para mí más sorprendente. He podido, en efecto, comprobar que empleando agua pura y yodo puro, respondiendo a los caracteres que he descrito al principio, entre el agua yodada preparada con estas sustancias, y el sulfuro de carbono, *no hay repartición*, pasando *todo el yodo* al sulfuro. Yo he variado las condiciones experimentales, empleando primero volúmenes iguales de agua yodada y sulfuro y aumentando después, progresivamente, el volumen del agua yodada, conservando constante el del sulfuro, y así he llegado a emplear 500 c. c. de agua yodada para 15 c. c. de sulfuro, sin que, en ningún caso, pudiera comprobar la presencia del yodo en la fase acuosa, cuando después de agitación prolongada de los dos disolventes, hice mis ensayos, previa comprobación de que la separación del sulfuro y de la fase acuosa era perfecta, detalle éste de la mayor importancia, como es fácil comprender; y he variado igualmente las condiciones de temperatura, empleando agua yodada obtenida a 17°, a 25°, a 37° y a 60°, conteniendo por litro cantidades de yodo entre 0.2411 y 0.8508, siempre con resultado negativo en cuanto a la presencia de yodo en la fase acuosa, que queda, como ya he dicho, completamente privada de yodo. Para comprobarlo he uti-

lizado el engrudo de almidón, agregando previamente, siempre, en la capa acuosa, yoduro de potasio, pues, como lo demostrara Pumow⁽¹⁾, la adición de éste o de cualquier otro electrolito eleva al décuplo la sensibilidad de la reacción. Yo he verificado igualmente este hecho y he podido comprobar que el mismo engrudo, que, recientemente preparado, no reacciona con el yodo, *en ausencia de yoduro o de otros electrolitos*, algún tiempo después de preparado y tal vez por la acción de bacterias o levaduras que lo vuelven ácido, da la coloración azul, *sin necesidad ahora de electrolito alguno*. Mis ensayos no coinciden en todo con los de Pumow, pues mientras él afirma que la sensibilidad de la reacción no depende de la cantidad de engrudo, yo he encontrado que sucede todo lo contrario, y así he podido demostrar que una solución que contiene por litro 0.0006346 grms. de yodo, y que fué preparada, partiendo de una solución N/10, por diluciones sucesivas hasta 1 c. c. en 20.000 c. c., da con el engrudo una débil coloración azul, perfectamente visible en un espesor de 6 cmtrs., si se agrega un volumen de 5 c. c. de engrudo, mientras que la coloración no se produce con sólo algunas gotas de engrudo. En cambio, en lo que se refiere a sensibilidad, mis resultados concuerdan con los de Pumow, quien asigna un valor de 0.5 milgrs., mientras yo he obtenido el ya enunciado, que prácticamente es de 0.6 milgrs. Esta cantidad es inferior a la que debiera quedar en la capa acuosa, si se admite como valor del coeficiente 1/200, aún para el agua yodada a 17°, e igual a la que quedaría si tomamos como coeficiente 1/400 para la misma agua yodada, y desde luego mucho más inferior que la que debería quedar en las muestras de agua yodada preparada a 25° y temperaturas superiores, de modo que en ningún caso pudo haber ocurrido que el yodo en la capa acuosa no fuese denunciado por el engrudo de almidón, si realmente hubiera existido, y pues los resultados fueron negativos, ello prueba evidentemente lo afirmado es decir, que no hay, en este caso, coeficiente de repartición.

Por otra parte, si se quisiera ser un poco severo, un poco, nada más, en la crítica del coeficiente de Berthelot y Jungfleisch, se podría preguntar si con agua yodada que contiene por litro 0.3395 grms. de yodo sustrayendo con sulfuro de carbono doscientavas partes o sea 0.3378 grms., se puede afirmar que queda en el agua 0.00169 grms. de yodo o sea la diferencia entre la cantidad que tenía el agua y la que ha sustraído el sulfuro, y digo si se puede afirmar en conciencia, porque me parece que con un método volumétrico, como es el empleado para la dosificación del yodo en estas experiencias, y con una concentración tan pequeña de yodo, un error analítico inferior a doscientavas partes

(1) Zeits. Anal. Chem., 41-485.

es poco probable como mínimo, y así se explicaría que si se ha dosificado el yodo en el sulfuro por el hiposulfito y por diferencia en el agua, se haya contado como yodo existente en esta última la cantidad que correspondería al error analítico, mientras en realidad no ha quedado nada, como lo demuestra la falta de acción del engrudo de almidón en los ensayos que yo he realizado.

Una segunda observación al estudio de Jakowkin es la que se relaciona con el peso molar del yodo en los disolventes empleados. En efecto, Nernst mismo, inspirador de este trabajo y del que anteriormente realizara Roloff,—ya citado,—ha descubierto y comprobado en varios casos estudiados por él⁽¹⁾, que el principio de repartición, tal como fuera enunciado por Berthelot y Jungfleisch, no se cumple cuando la sustancia que se reparte entre los dos disolventes tiene peso molar distinto en ambos, sucediendo lo propio con la ley de Henry, relativa a los gases al disolverse en los líquidos, ley que, como se sabe, tiene una expresión matemática idéntica al principio de repartición y presenta las mismas anomalías. No voy a repetir aquí las modificaciones establecidas por Nernst para hacer aplicable el principio en los casos de excepción referidos, porque ellas son bien conocidas, pero he de decir que sorprende que el ilustrado maestro alemán no haya tenido en cuenta estos hechos, en el caso del yodo estudiado por su discípulo.

Podríamos, en efecto, preguntar, en primer lugar, ¿qué peso molar tiene el yodo en el agua pura? Yo no he encontrado ninguna indicación al respecto, y me lo explico perfectamente cuando recuerdo que, según experiencias expuestas en páginas anteriores, en las que figuran también observaciones de otros investigadores (Vannino, Wernecke, etc.)⁽²⁾, el yodo no forma con el agua una verdadera solución, de modo que esto, por una parte, y, por otra, la pequeña concentración que se puede obtener para el agua yodada a la temperatura de congelación y aún a temperaturas superiores, hacen aquella determinación impracticable. Y no conociendo este dato, no puede aplicarse, sin evidente arbitrariedad, el principio de Berthelot y Jungfleisch, y tanto más cuanto que diversos autores sostienen que las soluciones pardas de yodo tienen distinto peso molar que las violetas, y, además, que en aquéllas hay combinación con el disolvente. Así, por ejemplo, Hantzsch y Vagi⁽³⁾, llegan, precisamente por el estudio del coeficiente de repartición, a la conclusión de que existen combinaciones entre el yodo y sus disolventes éter, glicerina y agua, formando lo que ellos llaman yodoeteratos, yodoglicerinos, etc.,

(1) *Zeits. Phys. Chem.*, 8 - 110.

(2) *I. cit.*

(3) *Zeits. Phys. Chem.*, 38 - 705

y Landaon⁽¹⁾ establece también que, « puesto que los coeficientes de reparto son normales sólo entre dos líquidos en los cuales el yodo tiene el mismo color, esto significa que en los de color distinto el peso molar es también distinto; luego, el coeficiente debe ser anormal, » y el autor referido así lo ha comprobado, en efecto. Entonces Nernst tiene razón al establecer las anomalías por él observadas como de carácter general, y entonces también tengo razón yo al decir que el estudio de Jakowkin, aún admitiendo que el reparto existiera, tendría una base falsa, puesto que falta la prueba de que el yodo tiene el mismo peso molar en el agua que en el sulfuro de carbono. Y todavía podría agregar que, según observaciones de Groh Szelestey⁽²⁾, tanto en el sulfuro de carbono como en el tetracloruro, hay moléculas de yodo exatómicas, y Arctowski⁽³⁾, estudiando la curva de solubilidad del yodo en el sulfuro de carbono, ha comprobado que presenta puntos singulares que indican una acción química de los dos cuerpos. De modo, pues, que, si por una parte tenemos pesos molares distintos en los dos disolventes, agua y sulfuro de carbono, y por otra, y a mayor abundamiento, en el sulfuro no hay *una sola*, sino, por lo menos, *dos* clases de moléculas, según se desprende de los trabajos citados, creo que bien puede afirmarse que el principio de repartición no es aplicable para los fines que se propuso Jakowkin, aún en el caso de que realmente la repartición existiese, lo que, como hemos visto, no ocurre.

Quiero aún estudiar esta cuestión desde otro punto de vista, en relación, no obstante, con el coeficiente de repartición y dentro de la hipótesis de la formación de complejos poliyodurados. En efecto, al aplicar el referido procedimiento, Jakowkin se propuso determinar, mediante él, la cantidad de *yodo libre* existente en la solución yodo-yodurada, dando por sentado que el sulfuro sólo sustrae a la referida solución la parte correspondiente del yodo que se encuentra en aquel estado, aplicando después la fórmula que ya fué expuesta en la página 23. Pero cabe preguntar: ¿es realmente así que pasan las cosas?, o, en otros términos, ¿el equilibrio que se dice existe entre los iones I_3' e I' y el yodo libre, al que se asigna el peso molar I_2 , no es perturbado por la sustracción que produce el sulfuro de carbono o cualquiera otro de los disolventes usados para el estudio del reparto? Esta pregunta se justifica, por cuanto se dice en las obras de química que se ocupan de este tema, que no se puede dosificar el yodo libre por medio del hiposulfito, porque a medida que éste se combina con el yodo libre, el equilibrio del

(1) Journ. Phys. Chem. Soc., 42 - 377.

(2) Zelts. Anorg. Chem., 162 - 333.

(3) Zelts. Anorg. Chem., 6 - 392.

sistema se rompe y nuevas cantidades de yodo libre se forman a expensas del ión I_3' el que se transforma en ión I' y en I_2 ; de modo que al final todo el yodo existente en la solución se combina con el hiposulfito, mientras que con el sulfuro no ocurre lo mismo y sólo el yodo libre entra en juego. Ahora bien, según Ostwald⁽¹⁾, « debe tenerse presente que las soluciones pardas » de yodo en los yoduros *no contienen al estado libre sino una pequeña » parte del yodo, a lo sumo tanto como puede disolver un volumen igual » de agua pura; »* y más adelante agrega: « sin embargo, estas solucio- » nes se comportan, en general, del mismo modo que si todo el yodo » estuviera en libertad. Y esto es debido a que, a medida que el yodo » desaparece por causa de una reacción cualquiera, se reemplaza por » descomposición del ión I_3' y este fenómeno no cesa mientras haya » en la solución algo del ión referido, » es decir, que se produce el proceso previsto por la ley de Le Chatelier o ley del equilibrio móvil. Y desde luego que esta interpretación de Ostwald es la que debe aplicarse al caso en cuestión en lo que se relaciona con la determinación del coeficiente aludido, pero es evidente, a mi juicio, que tal interpretación es arbitraria, y ello por varias razones: en primer término, la sustracción de yodo a la solución yodo-yodurada, sea que esta sustracción se efectúe por un proceso o por otro, debe provocar, por el mecanismo del principio de Le Chatelier, la liberación de nuevas porciones de yodo, y una prueba de ello sería el hecho comprobado de que si, en seguida de separado el sulfuro y la capa acuosa se agita ésta de nuevo con sulfuro, éste sustrae una nueva porción, y este ciclo se continúa hasta *extracción completa del yodo* existente en la solución yodo-yodurada, y en el fondo este proceso no difiere, en cuanto se relaciona con la ley del equilibrio móvil, de la acción del hiposulfito o de la pérdida de yodo, que puede hacerse *total* soplando aire al través de la solución, según lo habían hecho conocer ya Dossios y Weitch⁽²⁾, a quienes Jørgensen, en 1814, objetaba que por el hecho de que pudiera eliminarse todo el yodo, no podría afirmarse que una parte no hubiera estado combinada, puesto que, decía Jørgensen⁽³⁾, « la extracción continua de yodo *por cualquier procedimiento* provoca la rotura del equilibrio y eventualmente la disociación completa del complejo. » Así, pues, aunque el sulfuro de carbono o el cloroformo no sustraigan en la primera agitación todo el yodo, por razones explicables dentro del principio de reparto — no entre el agua y sulfuro, sino entre el yoduro, o, si se prefiere, la solución yodo-yodurada y el otro disolvente, sustrae, — sin embargo, *cantidades*

(1) *Elém. de Chím. Inorg.*, 1913. Traduc. francesa, pág. 331.

(2) *Zells. Chem.*, 5-380.

(3) *Annal. Chím.*, 91-72.

muy superiores a las que corresponderían al yodo libre, según el criterio de los que sostienen que en las soluciones yodo-yoduradas la casi totalidad del yodo se encuentra en estado de combinación compleja, y esto demuestra que el proceso de rotura del equilibrio tiene lugar, según acabamos de decir, y que, por lo tanto, el principio de reparto como medio para determinar el yodo libre que pudiera existir en la solución que se quiere estudiar, no podría ser aplicado con resultado satisfactorio, aunque el reparto realmente existiese; por otra parte, no hay, en realidad, necesidad de emplear el referido coeficiente para la determinación del yodo libre, dentro del criterio que comento, pues bastaría conocer la cantidad de yodo que podría contener el volumen de agua que forma la solución, y ése sería el yodo libre, siendo, por lo tanto, el resto el combinado. Así lo ha practicado Fedotieff⁽¹⁾, quien operaba con soluciones saturadas de yodo, para las cuales I era constante, bastándole conocer la «solubilidad» del yodo en el agua y luego la relación entre I_3' e I' para determinar K , de modo, repito, que no utilizaba el coeficiente de repartición, siendo en esto, a mi juicio, más científico y más lógico.

He dicho en párrafos anteriores que cuando se agitan soluciones yodo-yoduradas con sulfuro de carbono, éste sustrae cantidades de aquél muy superiores a las que corresponderían al yodo que se supone libre en dichas soluciones.

Las experiencias que voy a exponer a continuación y que he creído útil y necesario realizar, una vez comprobado que entre el agua pura y el sulfuro de carbono no hay repartición, van a demostrar concluyentemente la verdad de aquella afirmación, y me han de permitir, además, y éste es el objetivo principal que he tenido en vista al realizarlas, demostrar cómo se verifica la repartición entre el sulfuro y la solución yodo-yodurada y cuáles son los factores que la afectan.

La primera serie de experiencias la hice con agua yodada, a la que fui adicionando cantidades crecientes de yoduro de potasio, manteniendo siempre constante la concentración en yodo.

Volúmenes iguales de solución yoduro-yodurada y de sulfuro de carbono fueron agitadas convenientemente a temperatura constante, y una vez producida la separación completa de los dos disolventes, se hizo la dosificación del yodo por medio del hiposulfito, unas veces en el sulfuro y otras en la fase acuosa, según la concentración en yodo, buscando siempre la mayor, a fin de hacer menor el error analítico, y luego, por diferencia, conociendo la cantidad de yodo contenida en la

(1) Zeits. Anorg. Chem., 69 - 31.

solución problema, punto de partida, se tenía la concentración del yodo restante.

Primera serie: KI variable e I constante.

1.^a experiencia: Volumen de agua yodada 15 c. c. y el mismo volumen de sulfuro de carbono.

Cantidad de yoduro adicionado: 0.10 grms.

Cantidad de yodo en el sulfuro C 0.3439

» » » en el agua C' 0.0216

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.3439}{0.0216} = 15.9$

2.^a experiencia: Volumen de agua yodada y de sulfuro igual que en la 1.^a.

Cantidad de yoduro adicionado: 0.50 grms.

Cantidad de yodo en el sulfuro C 0.2792

» » » en el agua C' 0.0863

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.2792}{0.0863} = 3.2$

3.^a experiencia: volúmenes de agua y de sulfuro como en la 2.^a.

Cantidad de yoduro: 1.00 grms.

Cantidad de yodo en el sulfuro C 0.2284

» » » en el agua C' 0.1371

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.2284}{0.1371} = 1.67$

4.^a experiencia: volúmenes de agua y de sulfuro como en la 3.^a.

Cantidad de yoduro: 1.50 grms.

Cantidad de yodo en el sulfuro 0.1904

» » » en el agua 0.1751

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.1904}{0.1751} = 1.08$

5.^a experiencia: volúmenes iguales de agua y sulfuro que en la 4.^a.

Cantidad de yoduro: 5.00 grms.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.0913

» » » en el agua: 0.2742

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.0913}{0.2742} = 0.33$

6.^a experiencia: volúmenes iguales de agua y sulfuro que en la 5.^a,

Cantidad de yoduro: 10.00 grms.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.0511

» » » en el agua: 0.3144

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.0511}{0.3144} = 0.16$$

7.^a experiencia: volúmenes iguales de agua y sulfuro que en la 6.^a,

Cantidad de yoduro: hasta saturación (21.40 grs. en 15 c. c.).

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.0265

» » » en el agua: 0.3390

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.0265}{0.3390} = 0.077$$

La cantidad de yodo contenida en el agua empleada para estas experiencias era de 0.3655 grms. p. l.

En todos los cálculos se ha referido las concentraciones al litro, tanto en el sulfuro de carbono como en la fase acuosa.

Segunda serie: I constante, KI variable.

He repetido las experiencias de la primera serie en igualdad de condiciones en todo, menos en la cantidad de yodo, que fué ahora de 2.2529 grms. por litro en todas las experiencias.

1.^a experiencia: cantidad de yoduro: 0.10 grms. en 15 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.1320

» » » en el agua: 0.1209

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{2.1320}{0.1209} = 17.63$$

2.^a experiencia: cantidad de yoduro: 0.50 grms. en 15 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.7706

» » » en el agua: 0.4823

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{1.7706}{0.4823} = 3.67$$

3.^a experiencia: cantidad de yoduro: 1.00 en 15 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.4786

» » » en el agua: 0.7743

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{1.4786}{0.7743} = 1.90$$

4.^a experiencia: cantidad de yoduro: 1.50 grms. en 15 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.2569

» » » en el agua: 0.9960

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{1.2569}{0.9960} = 1.26$

Tercera serie: como en las dos anteriores, se ha mantenido constante la concentración en yodo y se ha hecho variar la de yoduro, pero las cantidades de éste han sido mayores que las otras dos y la concentración en yodo fué mayor que en la primera y menor que en la segunda.

1.^a experiencia: cantidad de yoduro: 5 por 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.7172

» » » en el agua: 0.3173

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.7172}{0.3173} = 2.26$

2.^a experiencia: cantidad de yoduro: 10 grms. por 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.5420

» » » en el agua: 0.4925

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.5420}{0.4925} = 1.10$

3.^a experiencia: cantidad de yoduro: 15.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.4524

» » » en el agua: 0.5821

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.4524}{0.5821} = 0.78$

4.^a experiencia: cantidad de yoduro: 20.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.3812

» » » en el agua: 0.6533

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{0.3812}{0.6533} = 0.58$

La cantidad de yodo en la solución problema era de 1.0345 grms. p. l.

Cuarta serie: cantidades de yoduro iguales a las de la serie tercera, y variables de una a otra experiencia, pero la cantidad de yodo es

notoriamente mayor—11.677 grms. p. l.—y, como en los casos anteriores, se conserva constante.

1.^a experiencia: cantidad de yoduro: 5.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 7.996

» » » en el agua: 3.681

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{7.996}{3.681} = 2.17$$

2.^a experiencia: cantidad de yoduro: 10.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 6.046

» » » en el agua: 5.631

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{6.046}{5.631} = 1.07$$

3.^a experiencia: cantidad de yoduro: 20.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 4.142

» » » en el agua: 7.535

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{4.142}{7.535} = 0.549$$

Quinta serie: con ácido yodhídrico, obtenido según se ha descrito (pág. 21). Concentración en yodo de la solución problema 1.0154 grms. p. l.

Cantidades de ácido yodhídrico variables y concentración de yodo constante.

1.^a experiencia: cantidad de ácido yodhídrico — HI — 5.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.7108

» » » en el agua: 0.3046

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.7108}{0.3046} = 2.33$$

2.^a experiencia: cantidad de ácido yodhídrico: 10.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.5391

» » » en el agua: 0.4763

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.5391}{0.4763} = 1.13$$

3.^a experiencia: cantidad de ácido yodhídrico: 15.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.4417

» » » en el agua: 0.5737

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.4417}{0.5737} = 0.769$$

4.^a experiencia: cantidad de ácido yodhídrico: 20.00 grms. por 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.3649

» » » en el agua: 0.6505

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.3649}{0.6505} = 0.56$$

Sexta serie: con yoduro de cadmio, variando las concentraciones de éste y empleando cantidades iguales a las de yoduro y ácido yodhídrico de las anteriores series, tercera, cuarta y quinta, y con una concentración en yodo de 2.538 grms. p. l., que también aquí se ha mantenido constante.

1.^a experiencia: cantidad de yoduro de cadmio: 5.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.3857

» » » en el agua: 0.1523

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{2.3857}{0.1523} = 15.66$$

2.^a experiencia: cantidad de yoduro de cadmio: 10.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.3730

» » » en el agua: 0.1650

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{2.3730}{0.1650} = 14.38$$

3.^a experiencia: cantidad de yoduro de cadmio: 15.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.3603

» » » en el agua: 0.1777

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{2.3603}{0.1777} = 13.28$$

4.^a experiencia: cantidad de yoduro de cadmio: 20.00 grms. p. 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.3476

» » » en el agua: 0.1904

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{2.3476}{0.1904} = 12.33$$

Séptima serie: en este caso he conservado constante la concentración en yoduro y variado las cantidades de yodo en cada ensayo. KI = 10.00 grs. p. l.

1.^a experiencia: cantidad de yodo: 0.50 grms. por 1000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.4619

» » » en el agua: 0.0381

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.4619}{0.0381} = 12.12$$

2.^a experiencia: cantidad de yodo: 1.00 grms. por 1000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.9228

» » » en el agua: 0.0772

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.9228}{0.0772} = 11.95$$

3.^a experiencia: cantidad de yodo: 2.50 grms. por 1000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.306

» » » en el agua: 0.194

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{2.306}{0.194} = 11.99$$

4.^a experiencia: cantidad de yodo: 5.00 grms. por 1000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 4.609

» » » en el agua: 0.391

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{4.609}{0.391} = 11.79$$

5.^a experiencia: cantidad de yodo: 7.50 grms. por 1000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 6.891

» » » en el agua: 0.609

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{6.891}{0.609} = 11.31$$

6.^a experiencia: cantidad de yodo: 7.7426 grms. por 1000 c. c.

En este caso la solución estaba saturada por yodo, es decir, que se hallaba en presencia de fase sólida y la relación entre el yodo y el yoduro era de 1.29 (ver página 15).

Cantidad de yodo en el sulfuro: 7.108
 » » » en el agua 0.6346

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = 11.21$

Octava serie: del estudio efectuado con el fin de comprobar la influencia que en la solubilidad del yodo pudieran tener distintas sales (pág. 19 y siguientes), se deduce que, con excepción de los yoduros y bromuros, y éstos en proporción notoriamente inferior, desde luego, las demás sales no influyen, prácticamente, en la solubilidad. Por eso solamente con estas sales he obtenido reparto, *siendo negativo*, como con el agua sola, con las otras sales ensayadas. Expondré, pues, los resultados con bromuros:

1.^a experiencia: cantidad de bromuro de amonio: 5.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.2740
 » » » en el agua: 0.0370

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{2.2740}{0.0370} = 60.91$

2.^a experiencia: cantidad de bromuro de amonio: 10.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.2392
 » » » en el agua: 0.0718

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{2.2392}{0.0718} = 31.18$

3.^a experiencia: cantidad de bromuro de amonio: 15.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.2031
 » » » en el agua: 0.1079

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{2.2031}{0.1079} = 20.41$

4.^a experiencia: cantidad de bromuro de amonio: 20.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.1687
 » » » en el agua: 0.1423

Relación de concentraciones: $\frac{C}{C'} = \frac{2.1687}{0.1423} = 15.24$

En estas experiencias la concentración en yodo fué mantenida constante, y era de 2.3110 grms. por 1000 c. c.

Novena serie: con bromuro de potasio, variando la concentración en cada experiencia y conservando constante la concentración en yodo, que fué de 1.041 grms. por 1000 c. c.

1.^a experiencia: cantidad de bromuro de potasio: 5.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.0252

» » » en el agua : 0.0158

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{1.0252}{0.0158} = 64.88$$

2.^a experiencia: cantidad de bromuro: 10.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.0093

» » » en el agua : 0.0317

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{1.0093}{0.0317} = 31.84$$

3.^a experiencia: cantidad de bromuro: 15.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.9934

» » » en el agua : 0.0476

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.9934}{0.0476} = 20.87$$

4.^a experiencia: cantidad de bromuro: 20.00 grms. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.9776

» » » » el agua : 0.0634

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.9776}{0.0634} = 15.42$$

Hice también una experiencia con una solución conteniendo uno por ciento de bromuro, y he comprobado que todo el yodo pasa al sulfuro, de modo que no hubo reparto.

Aunque se haya demostrado ya experimentalmente por otros observadores y se deduzca lógicamente de los fundamentos del principio de repartición, que variando los volúmenes de los disolventes no se modifica la *relación de concentraciones*, no obstante modificarse las cantidades absolutas que contienen volúmenes iguales de cada disolvente, yo he querido también comprobar esto, y los resultados concuerdan con lo ya referido, como vamos a ver. Demostrado como queda en páginas

anteriores (pág. 34), que la variación en la concentración del yodo no afecta la repartición, en estos ensayos he conservado constante la del yoduro, pero no la del yodo.

Quiero advertir, además, aunque ello es casi innecesario, que aun cuando los volúmenes de los disolventes han sido diferentes en estas experiencias, las concentraciones que representan los valores de C y C' son siempre referidos a volúmenes iguales (1000 c. c.).

1.^a experiencia: el volumen de la solución yodo-yodurada es doble del de sulfuro de carbono.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 3.528

» » » en el agua: 0.330

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{3.528}{0.330} = 10.69$$

2.^a experiencia: volumen de solución yodo-yodurada triple del de sulfuro de carbono.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 4.9500

» » » en el agua: 0.4569

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{4.9500}{0.4569} = 10.83$$

3.^a experiencia: volumen de solución yodo-yodurada cuádruple del de sulfuro de carbono.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 5.5214

» » » en el agua: 0.4969

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{5.5214}{0.4969} = 11.11$$

4.^a experiencia: volumen de solución yodo-yodurada décuplo del de sulfuro de carbono.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 8.8850

» » » en el agua: 0.7738

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{8.8850}{0.7738} = 11.48$$

5.^a experiencia: invirtiendo ahora los volúmenes, es decir, con un volumen de sulfuro décuplo del de solución yodo-yodurada.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 8.8589

» » » en el agua: 0.7735

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{8.8589}{0.7735} = 11.45$$

Las experiencias relativas a la repartición con yodo variable y yoduro constante (pág. 34) nos muestran que la relación de concentraciones en el sulfuro y en la fase acuosa es constante; por tanto, los agotamientos sucesivos, que en realidad equivalen a modificar la concentración del yodo solamente, pues la de yoduro no varía, deben conducir lógicamente a idénticos resultados; no obstante, he realizado algunas experiencias, que confirman esta manera de ver.

1.^a experiencia: primer agotamiento.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 5.8520

» » » en el agua: 0.4950

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{5.8520}{0.4950} = 11.8$$

2.^a experiencia: segundo agotamiento.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.4559

» » » en el agua: 0.0391

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.4559}{0.0391} = 11.7$$

3.^a experiencia: tercer agotamiento.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.0359

» » » en el agua: 0.0032

$$\text{Relación de concentraciones: } \frac{C}{C'} = \frac{0.0359}{0.0032} = 11.2$$

Comentaré ahora los resultados de estas experiencias, empezando por hacer notar el hecho a que hice referencia (pág. 27) y que se relaciona con la cantidad de yodo que sustrae el sulfuro de carbono a las soluciones yodo-yoduradas. Decía entonces que estas cantidades eran muy superiores a la cantidad de yodo libre que debiera haber, si aceptamos la tesis de que sólo se encuentra sin combinar «a lo sumo la cantidad que puede disolver el volumen de agua que contiene la solución». Basta una simple ojeada a las cifras expuestas en las páginas que preceden, para darse cuenta de que ello no es así, y de que el sul-

furo de carbono produce, en el sistema $I_2 \rightleftharpoons I^- + I_2$, igual perturbación que cualquier otro procedimiento que disminuya la concentración en yodo,— todo ello dando por sentado que realmente ese equilibrio existe,— y se ve que las cantidades de yodo son, para algunas de las experiencias referidas, 20 y más veces superiores a la que contendría el agua sola; de modo que si admitimos que antes de actuar el sulfuro solo había al estado de libertad la cantidad de yodo correspondiente al agua, habrá que admitir igualmente que para que pueda pasar al sulfuro tanto más yodo, será necesario que haya rotura del equilibrio entre el supuesto ión I_2 y el ión I^- y yodo libre, igual que cuando se sustrae éste por el hiposulfito o la sosa o la potasa, p. ej., con la diferencia, es claro, de que en estos casos el yodo desaparece del sistema por una reacción química que lo transforma, mientras que en el sulfuro no, y es por eso que la sustracción no es total, sino que se establece un equilibrio entre las dos fases líquidas, equilibrio que se alcanza cuando la presión de vapor del yodo tiene el mismo valor en ambas, siendo en realidad un caso particular de la ley general de Henry, caso en el cual el vapor de yodo se encuentra en presencia de dos disolventes no miscibles, y llega al equilibrio cuando las circunstancias son las que acabamos de exponer.

Y aún podríamos agregar, como argumento en contra de los que sostienen que el sulfuro sólo actúa sobre el yodo libre, que no se explica cómo, de ser así, cuando se trata un volumen dado, por ej., 100 c. c. de una solución de concentración determinada en yodo y yoduro, por volúmenes *distintos* de sulfuro, saca éste de la referida solución tanto más yodo cuanto mayor es el volumen de sulfuro que se ha empleado en el agotamiento, mientras que lo que debiera ocurrir sería que la misma cantidad de yodo libre que debe haber en el mismo volumen, pasara al sulfuro, y entonces la concentración en este disolvente sería tanto menor cuanto mayor fuese el volumen utilizado en el agotamiento, puesto que la misma cantidad de yodo estaría disuelta en un mayor volumen; y no es eso lo que sucede, como hemos visto en páginas anteriores.

Así, pues, el coeficiente de repartición no puede ser utilizado para medir el yodo libre de las soluciones yodo-yoduradas (siempre en la hipótesis de que exista yodo libre y combinado) y, por tanto, el razonamiento de Jakowkin falla también desde este punto de vista, si ya no fuese suficiente la demostración de que tal coeficiente entre el agua y el sulfuro de carbono *no existe*, como lo he dejado demostrado en páginas anteriores. Por otra parte, habrá que convenir en que si el yodo de más que el agua disuelve cuando contiene yoduros u otras sales, queda, aunque sólo sea en parte, libre también, sumándose así al que contiene el agua y justificando entonces que el sulfuro sustraiga cantidades ma-

yores, como hemos demostrado, sería bastante arbitrario aplicar, para el reparto, el mismo coeficiente que para el agua sola, ya que lo lógico sería presumir que si con la presencia del yoduro se cambia el proceso, aumentando la concentración en yodo libre, también podría ser influenciado el coeficiente de repartición, ya que en realidad en ese caso tendríamos un nuevo disolvente⁽¹⁾ y habría que determinar para él el referido coeficiente; todo esto, bien entendido, dentro del criterio de los partidarios de la formación de complejos (poliyoduros).

Si, por el contrario, nos colocamos dentro del criterio de Parsons y sus colaboradores, — criterio que yo también comparto, — una vez demostrado, como yo lo he hecho, que el yodo y el yoduro se disuelven recíprocamente, los coeficientes de reparto, si es que existen, deben ser determinados, no entre el sulfuro y agua, donde no existen, sino entre el sulfuro y la solución agua-yoduro, ya se considere a ésta como un solo disolvente, como lo propone Parsons⁽²⁾, lo que no me parece conveniente, ya como una mezcla de dos solventes, también propuesto por el mismo autor, lo que permite mejor apreciar los hechos que se relacionan con este punto.

Así fué cómo, cuando por experiencias repetidas me convencí de la inexistencia del reparto entre el agua y el sulfuro, emprendí la tarea de investigar cómo se efectuaba éste entre las soluciones de yoduros y otras sales y el sulfuro, cuyos resultados quedan expuestos en las páginas 29 y siguientes.

En tres categorías pueden ser colocadas las soluciones estudiadas: 1.^a, concentraciones de yodo constantes y de yoduro variables; 2.^a, concentraciones de yoduro constantes y de yodo variables; 3.^a, soluciones en las cuales la sustancia disuelta en el agua no es un yoduro: en éstas también se ha conservado constante la concentración del yodo y variable la de la sal empleada.

Se observa en las de la primera categoría, que he formado varios grupos, en cada uno de los cuales la concentración del yodo es, como decía, constante, pero cada grupo difiere de los otros por la cantidad de yodo y en algunos también por la cantidad de yoduro. He querido experimentar con pequeñas y con grandes concentraciones de yodo, pero, insisto en ello, en cada grupo la concentración de éste ha sido constante y lo mismo la temperatura.

¿Qué nos dicen los resultados de estas experiencias? Los resultados nos dicen que la relación de concentración entre el sulfuro y la fase acuosa yodurada, varía en razón inversa de la cantidad de yoduro que

(1) La solución salina.

(2) Loc. cit.

contiene la solución (experiencias de las series primera a quinta inclusive), y lo mismo sucede cuando en lugar de yoduro la solución está constituida por un bromuro, por lo menos por bromuro de potasio o de amonio, que son los que he utilizado en mis experiencias, y a tal punto esto es exacto, que, lo mismo para unos que para otros de los grupos de experiencias que forman esta primera categoría, puede establecerse que *el producto de la concentración de la solución en yoduro por el producto de la relación de concentraciones en yodo del sulfuro y la fase acuosa es constante*, de modo que si llamamos C y C' , respectivamente, a los referidos valores, podemos escribir que $C \times C' = K$, o si representamos por una gráfica estos resultados, llevando en ordenadas las concentraciones en yoduro y en abscisas los productos de las concentraciones en yodo en las dos fases, tendremos una recta que se acerca al eje de las abscisas. Y, como decía, se ve que si los resultados numéricos expresan valores absolutos distintos, según las concentraciones en yoduro, variando, por tanto, también los valores absolutos de los cocientes resultantes de la división de las concentraciones en yodo de ambas fases, en cambio la relación de estos valores, que expresa la ecuación $C \times C' = K$ o la gráfica referida, concuerdan en todos los casos.

Debo decir aquí que los valores de las concentraciones del yodo y de los yoduros están expresados en gramos y no en moles; es claro que esto no altera los productos de la relación de concentraciones, pero, no conociendo el peso molar del yodo en las soluciones yodo-yoduradas, me ha parecido poco científico utilizar una unidad que no tendría base experimental. Así, pues, de estas experiencias se deduce clara e indiscutiblemente que en las soluciones de yoduros, ácido yodhídrico y también de los bromuros, *el coeficiente de reparto entre el sulfuro de carbono y la fase acuosa está regido por la cantidad de sal o de ácido que el agua contiene*, y que si consideramos la solución de yoduro en agua como un nuevo disolvente del yodo, distinto a la vez del agua sola y del yoduro solo, tendríamos en realidad tantos disolventes como soluciones de distinta concentración sea posible imaginar, puesto que, en efecto, el poder disolvente para el yodo varía de un modo progresivo para cada variación de la concentración, y por otra parte, como acabamos de verlo, el coeficiente de reparto también varía progresivamente, esta vez en razón inversa, a medida que la concentración en yoduro aumenta, de modo que habría un coeficiente para cada solución de concentración dada.

He ahí el porqué decía en párrafos anteriores, al referirme a la manera de encarar el problema por Parsons, que no me parecía aceptable el considerar la solución de yoduro como un disolvente, sino

como una mezcla, en la cual el yoduro es el disolvente del yodo y el agua no, lo que también está más de acuerdo con las comprobaciones que en ese sentido he podido realizar y que quedan expuestas en páginas anteriores. Entonces, la repartición se efectuará en realidad entre el yoduro y el sulfuro de carbono.

Más adelante expondré datos referentes a la solubilidad del yodo en el yoduro sólido. Ahora debo llamar la atención sobre un hecho cuya explicación satisfactoria no me ha sido posible encontrar por el momento. Me refiero a la manera cómo se ha comportado en estas experiencias el yoduro de cadmio (ver pág. 33, sexta serie). Se observará que también a medida que aumenta la concentración en yoduro baja el producto de la relación de concentraciones entre el sulfuro y la fase acuosa, pero esta variación, si bien sigue un curso regular, no puede ser expresada por la fórmula general $C \times C' = K$. Se observa, además, que para concentraciones, expresadas en gramos, iguales a las de los otros yoduros ensayados, la cantidad de yodo disuelto es notablemente inferior. Tal vez la tendencia del yoduro de cadmio a formar auto-complejos sea la causa. Ya Van Name y Brown⁽¹⁾, realizando experiencias análogas a las de Jakowkin, pero empleando yoduros de Sr, Ni, La y Cd hallaron resultados comparables con los de Jakowkin (operaban en igualdad de condiciones en cuanto a concentraciones de yodo y yoduro), *menos con el yoduro de cadmio*; lo que ellos explican por la existencia de los ya mencionados auto-complejos. Parece, en efecto, demostrada la formación de ellos, por lo menos los del tipo $(Cd A_2)_2$, Cd, representando A un halógeno. Tal vez en esto resida la manera distinta de comportarse este yoduro, que no es la única anomalía que presenta en comparación con los otros yoduros, ya que es bien sabido que su conductividad como electrolito es notoriamente inferior a los demás yoduros de su grupo.

También las experiencias que estoy comentando demuestran que cuando se conserva constante la concentración en yoduro, *cualquiera que sea la variación que se haga experimentar a la concentración en yodo, el producto de las concentraciones de éste en el sulfuro y la fase acuosa son constantes*, variando, como es lógico, las concentraciones absolutas, y esto confirma lo afirmado respecto a la influencia decisiva del yoduro en el reparto del yodo (ver pág. 34). La concentración en yoduro se ha mantenido constante e igual a 10 por mil, y, en cambio, las de yodo han variado entre 0.50 y 7.7426 grms. por 1000 c. c. Esta última concentración correspondía a una solución saturada a la temperatura a que se operaba, y había, por consiguiente, fase sólida en presencia de la so-

(1) Journ. Am. Sel. (4), 746-105.

lución, comprobándose también en este caso la relación $\frac{C}{C'} = 1.3$, de que he hablado ya anteriormente (pág. 15). Vemos, pues, que grandes variaciones en la cantidad de yodo presente no afectan el coeficiente, sino solamente las concentraciones absolutas.

Hemos visto también (págs. 35 y 36) cómo los bromuros de amonio y de potasio, que también afectan la solubilidad del yodo, nos dan, en cuanto al reparto se refiere, resultados comparables con los de los yoduros y ácido yodhídrico, habiendo solamente diferencia en los valores absolutos, sin duda porque la acción disolvente de aquéllos sobre el yodo es notablemente inferior, y esto explica por qué en una experiencia en que hemos utilizado solución de bromuro de potasio a 1 por ciento, no hubo reparto, pasando todo el yodo al sulfuro, lo mismo que ocurre con el agua pura; y como para concentraciones mayores el reparto existe y los valores son, como hemos dicho, comparables a los de los yoduros, creo que se puede sostener que dichas sales actúan reteniendo el yodo por su acción disolvente y no por formación de complejos, que de producirse lo harían igualmente en la solución al uno por ciento que en las de mayor concentración, máxime operando, como yo he operado, en igualdad de condiciones en cuanto a temperatura, técnica operatoria, etc. Por otra parte, he de hacer notar también que de las otras sales ensayadas en vista del aumento de la solubilidad del yodo, y que, como se ha visto, dieron resultados negativos, pues o bien no han afectado la solubilidad o lo han hecho en proporciones muy pequeñas, con ninguna he podido obtener repartición, pasando, en todos los casos, todo el yodo al sulfuro de carbono.

Creo yo que después de estas experiencias no puede dudarse de la influencia decisiva de los yoduros, ácido yodhídrico y bromuros sobre el coeficiente de reparto, como ya he dicho, y que si recordamos la solubilidad recíproca del yodo y del yoduro, que yo he comprobado, se puede sostener, como lo ha hecho Parsons, que no hay necesidad de recurrir a la formación de poliyoduros para explicar este aparente aumento de la solubilidad del yodo en el agua, puesto que puede explicarse perfectamente como simple solución de mezclas ternarias. Surge, en efecto, de aquí la convicción de que la solución agua más yoduro o ácido yodhídrico o bromuro es perfectamente comparable a otra formada por agua y alcohol o agua y ácido acético, en las cuales también el yodo es soluble en cantidades que aumentan a medida que crece la concentración de la solución acuosa en uno u otro de aquellos disolventes, y para las cuales, si se prepara una solución saturada de yodo, *se produce la separación de éste si se agrega más agua*, exactamente

igual a lo que ocurre con las soluciones de yoduros saturadas de yodo, y tengo el convencimiento de que si encontráramos un disolvente no miscible con el agua y que no disolviera ni el alcohol ni el ácido acético, obtendríamos, para el coeficiente de reparto, resultados idénticos a los que yo he obtenido, siempre, es claro, que se operase en igualdad de condiciones. Es un estudio que considero interesante y que me propongo abordar tan pronto las circunstancias me lo permitan.

No creo necesario insistir sobre los resultados que se refieren al estudio de la repartición con volúmenes diferentes de los disolventes empleados, ni tampoco en lo que se refiere a los agotamientos sucesivos: ellos fueron más bien de contralor, ya que, como lo he dicho al tratar este punto anteriormente, los referidos resultados han sido los que lógicamente debían esperarse, por las razones entonces expuestas.

DESCENSO CRIOSCÓPICO

Tampoco en este punto hay acuerdo en los resultados de los diversos investigadores. Paternó y Peratoner observaron que la adición de yodo a una solución de yoduro de potasio no modifica el punto de congelación, lo cual interpretaron en el sentido de una combinación del yodo al yoduro, puesto que, de acuerdo con las leyes tan conocidas de la crioscopia, esto sólo puede ocurrir no habiendo aumento de moléculas en la solución problema, y hay que convenir en que considerado el asunto así en forma simple, esto sería, desde luego, un argumento poderoso en favor de la tesis de formación de poliyoduros; pero la cuestión es, como veremos, un poco más compleja, y no obstante los numerosos estudios realizados, yo creo, y espero contribuir a demostrarlo, que el problema no queda resuelto en forma indiscutible.

Ya, poco después de Paternó y Peratoner, Le Blanc y Noyes⁽¹⁾ hicieron conocer sus trabajos, que los llevaron a la conclusión de que la adición de yodo a las soluciones de yoduros *eleva* ligeramente el punto de congelación de las mismas, lo que ellos interpretan también como producto de una adición muy marcada de los componentes.

Osaka⁽²⁾ comprobó también que en el caso estudiado había *aumento*, en vez de *descenso*, en el punto de congelación, y que ese aumento era de 0.36 para las soluciones de yoduro de potasio y de 0.54 para las de ácido yodhídrico, por mol de yodo agregado (I_2), y deduce de ahí que la disociación de KI_3 es menor que la de KI , y lo mismo la de HI_3 con respecto a HI .

(1) Zeits. Phys. Chem., 6 - 401.

(2) Zeits. Phys. Chem., 38 - 743.

Parsons ⁽¹⁾, estudiando desde el punto de vista crioscópico y de la conductividad, el sistema $I_2 + KI + H_2O$, llega a la conclusión de que en ciertos casos los dos métodos referidos conducen a resultados opuestos.

Yo he estudiado también experimentalmente esta cuestión, primero con una solución N/20 de yoduro de potasio, después con esta misma adicionada de yodo en la proporción de 0.6346 grms. de yodo, en 100 gramos de solución, de modo que quedaba así también prácticamente N/20 para el yodo; después con otra solución conteniendo 2.004 grms. de yoduro en 100 grms. de agua, y luego agregando 0.938 grms. de yodo a esta misma cantidad de solución de yoduro.

En el primer caso he obtenido un descenso crioscópico de 0.2 en varias determinaciones, y esto lo mismo con el yoduro solo que con el yoduro y el yodo y una determinación de 0.18 para la solución de yoduro; en el segundo, y también en experiencias varias veces repetidas, el descenso fué de 0.43, exactamente igual cuando la solución contenía yodo y yoduro que cuando contenía solamente este último. Mis experiencias, pues, concuerdan con las de Paternó y Peratoner, ya citados, y difieren, por consiguiente, de las de los otros investigadores, los que a su vez están de acuerdo entre sí en cuanto al aumento del punto de congelación.

A primera vista parece, pues, que, tanto los resultados de Paternó y Peratoner, como los míos, conducen a la conclusión de que el número de moles no varía por la adición de yodo, y entonces sería una explicación, por lo menos lógica, del fenómeno, la formación de complejos de fórmula KI_n , sea que n represente 3 u otra cifra cualquiera (se ha descrito un poliyoduro en el que n sería igual a 14 y otros de 5, 7 y 9), y hay que reconocer que, dentro del terreno hipotético, esta explicación está perfectamente justificada, pero hay que reconocer también que ella no es la única que se pueda dar, y, además, en el terreno de la ciencia, se sabe que son muchas las cuestiones que se explican satisfactoriamente por medio de hipótesis, que hasta han permitido realizar notables progresos o han servido como base para ello, comprobándose después la falta de fundamento de las mismas, que, o son modificadas o sustituidas por otras, y no cito ejemplos, porque son bastante numerosos y todo el que haya hecho estudios de química, mismo superficiales, ha tenido ocasión de conocerlos.

Bien, pues, si nos atenemos a los resultados expuestos, vemos que hay observaciones en el sentido de un aumento en el punto de congelación, en vez de un descenso, y otras en las que no se ha produ-

(1) J. Phys. Chem., 11 - 659.

cido ninguna variación por la adición de yodo. Hay que advertir que en las primeras las variaciones son tan pequeñas, que los mismos investigadores que las han comprobado no les han dado importancia (Noyes y Le Blanc, ya citados), considerándolas como errores experimentales, y aunque otros, como Osaka y el mismo Parsons, las hayan tomado en consideración, la verdad es que los valores asignados son tan pequeños, que bien pueden ser errores experimentales, como lo suponen Le Blanc y Noyes; pero, en todo caso, no se ve una razón científica para establecer como conclusión de estas observaciones, que el yodo se ha combinado con el yoduro, porque de haber ocurrido así con todo el yodo agregado, — y tendría lógicamente que ser todo para no actuar sobre el punto de congelación, — no habiendo entonces cambio en el número de moléculas, el punto crioscópico quedaría *incambiado* y no *aumentado*, pues esto último revelaría un menor número de moles en la solución después de la adición del yodo, y si bien Osaka justifica esto considerándolo como prueba de que la disociación del complejo KI_2 sería menor que la de KI , lo cierto es que no habiendo concordancia en los datos de los distintos investigadores, ni estando probada la existencia del complejo referido, esta explicación tiene, a lo sumo, un valor relativo.

Yo, como acabo de expresarlo, he obtenido en todas mis determinaciones resultados tan absolutamente concordantes, que me han obligado a repetir muchos de ellos, temiendo fuesen coincidencias de esas que, como ya hemos visto en la solución N/10 y en la N/20 de yoduro saturadas a 15° de yodo, pueden llevarnos a conclusiones que un estudio más detenido encuentra después injustificadas; pero en este caso de los descensos crioscópicos, aún variando las concentraciones dentro de límites para los cuales las leyes de la crioscopia son aplicables con una exactitud satisfactoria, los resultados concuerdan con los ya citados de Paternó y Peratoner y apoyarían más bien la manera de ver de los que admiten la formación de complejos. Pero no justificándose esta manera de ver por otras pruebas, como el coeficiente de repartición según queda demostrado y otras más que expondré después, he buscado otra explicación del fenómeno, y yo creo que el siguiente razonamiento puede ser tomado en consideración.

Como hemos visto (pág. 9), el yodo puede considerarse como no disuelto en el agua, en la que se encuentra como en suspensión, con ciertos caracteres de coloide; por consiguiente, en este estado no debe alterar el punto de congelación del agua, pero aún admitiendo que fuese realmente una verdadera solución y admitiendo igualmente que el peso molar en dicha solución fuese igual al que presenta al estado de vapor, es decir, 254, cosa poco probable, porque el vapor de yodo de fórmula

I_2 , que corresponde a dicho peso molar, tiene color violeta y en el agua es pardo o amarillento, según el espesor de la capa observada; aún admitiendo eso, decía, tendremos que a 0° , el agua contendría por litro 0.162 grms. según Jones y Hartmann ⁽¹⁾, —y tomo este valor por ser el único que he encontrado en la literatura revisada, pero lo creo demasiado alto, fundándome en que otros investigadores (ver Tabla I, pág. 3) han obtenido a temperaturas más altas cifras menores, —es decir que su concentración en moles sería de 0.0006 por 1000 c. c. y el descenso crioscópico correspondiente debe ser de 0.001, valor que cae dentro de los límites de error de cualquier observación de esta índole, por más escrupulosamente que ella sea realizada; de modo, pues, que podemos decir que *en el agua sola el yodo no debe alterar el punto de congelación*, porque la concentración máxima que puede obtenerse no afecta el valor de aquél. Bien; comprobado esto, queda por explicar por qué para este cálculo sólo tomo en cuenta el yodo que debía ser disuelto en el agua y no la totalidad del yodo que contiene la solución yodo-yodurada. He dicho ya en páginas anteriores, y he probado con experiencias diversas, que el yodo y el yoduro son recíprocamente solubles; hemos visto, además, cómo esto puede interpretarse entonces de acuerdo con el criterio de Parsons, considerando al agua, yodo y yoduro como una mezcla ternaria: entonces el yodo que no está disuelto en el agua lo está en el yoduro y, por tanto, podrá influir *en el punto de congelación del yoduro* y no en el de aquélla, y como en las investigaciones que comento es el agua y no el yoduro lo que se solidifica, influirá en el punto de congelación el yoduro, que es el que está disuelto en el agua y que, además, no habiéndose combinado con el yodo, tendrá el mismo número de moléculas que cuando estaba solo en la solución, y así no tiene por qué afectar el descenso crioscópico de otra manera que si estuviera solo en la solución.

Yo quiero recalcar aquí muy particularmente que este razonamiento mío es puramente hipotético, pues los casos citados por Parsons de sustancias como el alcanfor y otras, que siendo solubles en ácido acético y no solubles o muy poco en el agua, no afectan el descenso en sentido positivo, sino que, por el contrario, lo hacen menor, no puedo, precisamente por eso, tomarlos como argumento, toda vez que en mis ensayos no hubo modificación de aquél; yo espero efectuar más adelante ensayos en casos similares, para ver si los resultados confirman mi suposición, que tiene —yo al menos así lo creo— un fundamento perfectamente lógico, más lógico, desde luego, que el de los que admiten que, puesto que por adición de yodo hay ascenso y no descenso del punto

(1) Tabla I, pág. 3.

de solidificación, esto significa que el número de moléculas queda in-cambiado (1).

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

He aquí otra cuestión relacionada con el tema en estudio, que tam-bién he tomado en cuenta, y que al estudiarla he hallado también di-vergencias en los resultados de los diversos investigadores.

Bray y Mc Kay (2), empleando soluciones 0.1/N a 0.001/N, comprue-ban que la ionización es casi la misma para KI que para KI₃, cuya exis-tencia ellos admiten.

Parsons y sus colaboradores (3) y Le Blanc y Noyes (4) llegan, en cambio, a comprobar que la conductividad disminuye, por adición de yodo, aproximadamente de un 10 a un 12 por ciento.

Oliveri, Mandola y Angenica (5), empleando soluciones 0.1 a 0.3/N, encuentran que la disociación de HI es igual a la de HI₃, y Dawson (6) también establece como conclusión de sus ensayos que, tanto KI₃ como HI₃ tienen igual disociación que KI y HI, siendo igual su conductividad. Todos ellos admiten, como se ve, la existencia del complejo triyoduro y todos hallan la razón de sus resultados en él.

Yo he realizado también investigaciones tendientes a comprobar quién tiene razón, y he utilizado para ello solución N/20 de yoduro y solución también N/20 de yoduro y de yodo a la vez, obteniendo los resultados siguientes:

Solución N/20 de yoduro

Conductividad específica a 25°	0.006732
Conductividad equivalente	134.64

Solución N/20, a la vez de yoduro y de yodo

Conductividad específica a 25°	0.006068
Conductividad equivalente	121.36

Se ve, por estos resultados, que la acción del yodo se traduce en una pequeña disminución de la conductividad, es decir, que confirman los datos de Le Blanc y Noyes, Parsons Mc Kay, y están en desacuerdo

(1) Le Blanc, Noyes.

(2) Am. Chem. Soc., 32 - 914.

(3) Loc. cit.

(4) Loc. cit.

(5) Gaz. Chim. Ital., 50 - 253.

(6) Chem. Soc., 79 - 238.

con los de Dawson y de Oliveri, Mandola y Angenica⁽¹⁾. ¿Cuál puede ser la explicación de este hecho? Desde luego que caben varias, como en todas las cuestiones que vamos estudiando. Burges y Chapmann⁽²⁾ creen que ello puede ser debido al hecho de que el ión I_3^- tiene menor movilidad que el ión I^- ; Osaka, ya citado, supone, en cambio, que el compuesto KI_3 es menos disociado que KI , y uno y otro admiten, desde luego, la existencia solamente del triyoduro, sin hacer referencia a otros poliyoduros. Yo, que por los motivos aducidos acerca del coeficiente de repartición y del descenso crioscópico y otros que expondré después, no creo en la existencia de poliyoduros en solución, opino que, comprobada la disminución de la conductividad y demostrada como ha sido, la solubilidad recíproca del yodo y del yoduro, si una parte de éste se disuelve en el yodo, puede resultar de aquí una menor disociación del yoduro y, por ende, una disminución de la conductividad; ensayos que me propongo realizar demostrarán si variando la concentración en yodo—manteniendo constante la del yoduro—se produce una disminución proporcional a la concentración en yodo o si es independiente de ella, y en el primer caso, es decir, si varía proporcionalmente, la interpretación a que hice referencia recibiría un fuerte apoyo con ello. Sin embargo, puede ocurrir también que siendo el yodo conductor, tanto al estado sólido como al estado líquido y lo mismo como conductor metálico que como electrolito, según resulta de las experiencias de Rabinowitsch⁽³⁾, si su movilidad es pequeña, tomando como debe tomar parte en la conducción de la corriente, puede disminuir sensiblemente la conductividad, sin que por ello disminuya la disociación del yoduro, y así se explicaría al mismo tiempo que el descenso crioscópico no se altere, según lo que yo he comprobado en mis observaciones concordantes con las de Paternó y Peratoner.

Respecto a la conductividad del yodo, además del trabajo citado de Rabinowitsch, podrían recordarse también los estudios de Plotnikoff⁽⁴⁾, quien ha comprobado que el bromo disuelve varios electrolitos, pero que, en general, las soluciones son poco conductoras; no obstante, el yoduro de potasio hace excepción, y si se agrega yodo al bromo, la conductividad aumenta considerablemente, sobre todo cuando la concentración en yodo es grande. El autor cree que se formen poli-bromo-yoduros, pero me parece que, comprobado, como lo ha sido por Rabinowitsch, que el yodo se comporta como conductor metálico y como electrolito, es perfectamente lógico admitir que el aumento de conducti-

(1) *Loc. cit.*

(2) *J. Chem. Soc.*, 85-1305.

(3) *Zeits. Phys. Chem.*, 119-79.

(4) *Zeits. Phys. Chem.*, 116-111.

vidad en las soluciones de yoduros en bromo sea debido al aporte del yodo como conductor, tanto más cuanto que el autor comprueba que la conductividad es tanto mayor cuanto es mayor la cantidad de yodo agregada.

Dawson y Leslie ⁽¹⁾, estudiando la ionización en líquidos no acuosos, encuentran que los poliyoduros conducen mucho más que los yoduros simples (algunos hasta 20 y 30 veces más). Creen que los poliyoduros, cuya existencia admiten, pero que no lo prueban, están más fuertemente ionizados y de ahí la mayor conductividad, que según los autores crece a medida que el poliyoduro formado contiene mayor número de átomos de yodo; pero aquí cabe la misma observación que en el caso anterior, es decir, que siendo el yodo mismo conductor, es lógico que cuanto mayor sea su concentración, mayor sea también la cantidad de corriente que transporte en un tiempo dado.

Aparentemente habría contradicción entre estas observaciones y las que demuestran que la adición de yodo a las soluciones de yoduro de potasio disminuye la conductividad, pero no hay que olvidar que este último hecho tiene lugar en soluciones acuosas en las que el yoduro está total o casi totalmente disociado, mientras que las dos observaciones anteriores se refieren a soluciones en bromo o en otros líquidos no acuosos, de modo que el medio que sirve de disolvente es, pues, distinto. También Lewis y Wheeler ⁽²⁾ han realizado estudios que les han permitido comprobar que el yoduro de potasio disuelto en yodo líquido, a temperaturas de 120°, 140° y 160°, presenta una conductividad comparable a la de las soluciones acuosas de igual concentración.

Creo, pues, que la cuestión relativa a la conductividad no prueba la existencia de complejos poliyodurados y puede ser explicada sin recurrir a dicha formación, según lo expuesto en párrafos anteriores.

ARRASTRE POR LA CORRIENTE ELÉCTRICA

Grinnell Jones, en su trabajo ya citado, dice que «una nueva línea de evidencia respecto a la combinación del yodo con el yoduro de potasio la han dado Burges y Chapmann ⁽³⁾, al probar que cuando se pasa una corriente eléctrica al través de una solución de yoduro conteniendo yodo, éste emigra al anodo.»

En primer lugar, hemos de recordar las comprobaciones de Rabino-wisch, a que hicimos referencia en párrafos anteriores, y de las que re-

(1) Chem. Soc., 92 - 1601.

(2) Zeits. Phys. Chem., 56 - 178-192.

(3) J. Chem. Soc., 85 - 1305.

sulta que el yodo es conductor, lo mismo cuando es sólido que cuando es líquido, y tanto como conductor metálico como electrolítico, dato éste digno de tenerse en cuenta para la solución del problema, pues bien puede ser también conductor en solución en el yoduro, disuelto a su vez en el agua, y ser arrastrado por cataforesis.

Además, yo he repetido las experiencias ya conocidas de Lodge y Whethann⁽¹⁾ en condiciones que me llevan a conclusiones muy distintas a las que proponen Burges y Chapmann. He comprobado, en efecto, que en las soluciones yodo-yoduradas el pasaje de la corriente provoca un arrastre de yodo muy lento, pero muy netamente perceptible, hacia el polo positivo, y confieso que cuando hice esta comprobación tuve la misma impresión de Burges y Chapmann; pero cuando más tarde comprobé la acción de los bromuros sobre la solubilidad del yodo, se me ocurrió que podría repetir la experiencia con una solución de bromuro de amonio saturada de yodo y comparar los resultados con otra de yoduro en iguales condiciones. Como la acción disolvente del bromuro frente al yodo es relativamente pequeña, he tenido que emplear soluciones de gran concentración en bromuro para que la cantidad de yodo presente fuese bastante para permitir claramente la observación del desplazamiento del yodo por la corriente.

He operado con una solución de yoduro de potasio conteniendo 20.77 grms. de yoduro por ciento y 0.4975 grms. de yodo, y he superpuesto a esta solución yodo-yodurada otra solución de cloruro de potasio de igual concentración molecular y de modo que en ambas ramas del tubo en U las superficies de separación se pudieran percibir claramente; haciendo pasar entonces una corriente de 4.5 voltios, se produjo un desnivel en ambas superficies, ascendente en la rama del polo positivo y descendente en la del negativo, de un milímetro por hora, siendo el diámetro del tubo en U de 12 milímetros y la temperatura ambiente de 25°.

He repetido la experiencia con una solución de bromuro de amonio de igual concentración molecular que la de yoduro de la experiencia anterior y conteniendo exactamente la misma cantidad de yodo, operando en todo en iguales condiciones en cuanto a la solución de cloruro superpuesta, a la temperatura, voltaje de la corriente y tiempo de pasaje, obteniendo el mismo resultado que con la solución de yoduro (en dos horas el desnivel fué de 1.8 milímetros, mientras en la solución de yoduro fué de 2 milímetros en el mismo tiempo). Debo decir que al realizar estas experiencias no me guiaba el propósito de obtener resultados cuantitativos exactos, pues es bien sabido lo difícil que resulta

(1) Zeits. f. Elektroch., 20 Enero de 1891.

la apreciación de la superficie de separación, principalmente después del arrastre; no obstante, las medidas fueron hechas con el mayor cuidado y, por lo menos comparativamente, tienen indiscutible valor. Y he de explicar igualmente el por qué me he servido de soluciones de yoduro y bromuro tan concentradas: el interés primordial residía en este caso en poder percibir bien las superficies de separación entre la solución conteniendo el yodo y la superpuesta, de cloruro, y, por tanto, incolora; para obtener un contraste visible necesitaba una concentración en yodo relativamente grande, y si esto es fácil de realizar con los yoduros, no sucede lo mismo con el bromuro; por eso preparé primero la solución con el bromuro de amonio a la concentración indicada, para lo cual hubé de emplear una concentración en BrNH_4 de 10 por ciento, y, como es lógico, debí emplear después para el yoduro igual concentración molecular, para colocarme en idénticas condiciones en ambas determinaciones. He realizado también otra experiencia, en la cual la concentración en yoduro de potasio fué de 0.1/N y conteniendo igual cantidad de yodo que las otras soluciones, y operando con igual corriente y a igual temperatura y en el mismo tubo, he comprobado que la velocidad de transporte del yodo no varía, es decir, que los resultados son concordantes con los de las otras experiencias.

Queda, pues, demostrado que la « línea de evidencia » de Burges y Chapmann, invocada por Grinnell Jones, queda, cuando menos, bastante debilitada, a no ser que admitamos—lo que a mi juicio sería mucho admitir—que en la solución del bromuro se forma un ión BrI_2' con igual movilidad que la que tendría el I_2' , y esto lo mismo en soluciones muy concentradas de yoduro que en las muy diluídas como la 0.1/N utilizada en la última experiencia. Así, pues, la prueba del arrastre no justifica tampoco la existencia de iones complejos en las soluciones yodo-yoduradas, y el transporte del yodo por la corriente queda explicado con lo expuesto anteriormente.

PRUEBA DEL CARBÓN ANIMAL

Aunque menos concluyente que los otros puntos estudiados, he creído, sin embargo, interesante experimentar la acción del carbón animal sobre una solución yodo-yodurada, porque he pensado que si el color pardo que presentan dichas soluciones es debido, como se dice, al complejo KI_3 y al ión I_2' resultante de su disociación electrolítica, descolorando por el carbón podría ocurrir que parte del yoduro combinado formando el complejo fuese adsorbido por el carbón. Si el resultado de esta experiencia hubiera respondido a esta suposición, ello cons-

tituiría un sólido punto de apoyo para los que creen en la existencia de poliyoduros; pero no ha ocurrido así, y las pruebas efectuadas han demostrado que, en las condiciones en que yo he operado, el carbón sustrae rápidamente todo el yodo y solamente retiene una cantidad de yoduro igual a la que adsorbe cuando se trata por el mismo procedimiento una solución de yoduro de potasio de igual concentración.

Las pruebas referidas consistieron en lo siguiente: una solución a la vez N/20 de yoduro de potasio y de yodo fué puesta en contacto con carbón animal, previa comprobación de que éste agitado con agua destilada y dejado en contacto con ella por espacio de 24 horas, da un filtrado completamente neutro al tornasol y a la fenoltaleína. 200 c. c. de solución yodo-yodurada fueron tratados con 5 gramos de carbón y agitando repetidas veces se prolongó el contacto por espacio de dos minutos, obteniendo por filtración un líquido completamente incoloro e inactivo para el engrudo de almidón, por consiguiente exento de yodo. En el filtrado se dosificó el yoduro, al estado de yoduro de plata, obteniendo una concentración de 7.808 grms. por 1000 c. c., lo que acusa una pérdida de yoduro de 0.4980 grms., equivalente a 0.3807 grms. de ión I⁻.

Una solución también N/20 de yoduro fué sometida a idéntico tratamiento y en igualdad de condiciones de temperatura y tiempo de contacto, y la dosificación del yoduro en los líquidos filtrados me ha dado los siguientes resultados: primer ensayo, 7.805 grms. por 1000 c. c.; segundo, 7.801; tercero, 7.803, lo que prueba que la cantidad de yoduro retenida por el carbón en estos casos concuerda con la retenida cuando el ensayo fué realizado con la solución yodo-yodurada.

La prueba así negativa no tiene en realidad ningún valor probatorio, pues es claro que aún admitiendo la existencia de complejos, bien podría explicarse estos resultados con la ley del equilibrio móvil aplicada a un sistema $I_n \rightleftharpoons I_{n-1} + I$, desplazándose el sistema de izquierda a derecha a medida que el carbón fuese adsorbiendo el yodo libre, pudiendo ser completa si las condiciones fuesen favorables, como en los casos que he estudiado. Es cierto que con el bromo en iguales condiciones he obtenido resultados muy distintos, no siendo posible obtener una descoloración completa, por tanto, una completa adsorción del bromo, ni en el agua pura, ni en las soluciones de bromuros y lo mismo reiterando la acción del carbón sobre los filtrados ya tratados por aquél o dejando el contacto prolongarse por espacio de 24 horas, siempre queda bromo libre en el filtrado. Y sea porque se forme un hidrato de bromo, que ha sido estudiado por Roozeboom⁽¹⁾, y que para el yodo no existe o por lo menos no ha sido descrito hasta el momento, sea porque el

(1) Rec. de trav. chim. des Pays-Bas, 4 - 65.

bromo se disuelve realmente en el agua, en tanto que el yodo, como hemos visto, no forma una verdadera solución, lo cierto es que los resultados obtenidos con el bromo y con el yodo, en igualdad de condiciones, no son comparables, y por otra parte, vemos que esta experiencia de la adsorción por el carbón animal no nos aporta ningún dato útil para la solución del problema.

POLIYODUROS ALCALINOS SÓLIDOS

Hace muy poco tiempo, cuando ya había terminado mis experiencias de laboratorio con la prueba del carbón, que acabo de exponer, han aparecido en «The Journ. Phys. Chem.» un trabajo de Briggs, Greenwald y Leonard⁽¹⁾ acerca de los poliyoduros de cesio, y otro de Briggs y Geigle⁽²⁾, titulado «Yodo y yoduro de potasio», trabajos que he creído debía tomar en cuenta, no obstante el retardo que ello significaba para la presentación de esta tesis, pues ello quedaría compensado con el mayor aporte de datos para la solución del problema propuesto.

Briggs, Greenwald y Leonard pasan en revista los trabajos de Wells y Penfield⁽³⁾ y Wells y Wheler⁽⁴⁾, los primeros que han descrito yoduros de cesio complejos, admitiendo la existencia de uno de fórmula CsI_6 , otro de CsI_7 , y admitiendo, además, que existe en la fase sólida del sistema estudiado otro de peso molar más elevado. Describen también varios polihaluros de cesio y otros metales alcalinos, entre trí y pentahaluros, pero, según la opinión de Briggs y colaboradores, los datos que se refieren a la preparación son indefinidos y no satisfactorios.

Foote y Chalker⁽⁵⁾, con datos basados en la regla de las fases, dan detalles que conducen, según ellos, a un complejo CsI_4 , pero, y siempre según Briggs y colaboradores tampoco estos datos son satisfactorios, no siendo concluyentes las pruebas que ofrecen, de la existencia de los poliyoduros.

Rae⁽⁶⁾ estudió el supuesto pentayoduro preparado de acuerdo con los datos de Wells y Wheler, y, según sus resultados, se trata de una mezcla de CsI_4 y yodo.

Abbeg y Hamburger⁽⁷⁾, con los mismos métodos de Foote, pero usando bencina en vez de agua, han estudiado sistemas ternarios de

(1) Journ. Phys. Chem., 31 - 1951.

(2) Journ. Phys. Chem., 34 - 2256.

(3) Am. Journ. Sci., 43 - 17.

(4) Am. Journ. Sci., 44 - 43.

(5) Am. Chem. Journ., 29 - 63 y 39 - 561.

(6) J. Chem. Soc., 107 - 1288 y 113 - 880.

(7) Zeits. Anorg. Chem., 50 - 403.

yoduros alcalinos, pero sus resultados no están de acuerdo con los de otros investigadores, estableciendo ellos la existencia de sólidos correspondientes a fórmulas CsI_4 , CsI_5 , CsI_7 y CsI_9 .

Según Briggs, Greenwald y Leonard, sólo habría dos poliyoduros sólidos: uno de fórmula CsI_3 y otro de «fórmula empírica» CsI_4 . El poliyoduro CsI_5 de Wells y Wheler nunca han podido hallarlo.

Resulta de este estudio que, en realidad, no tenemos datos concretos y satisfactorios que nos permitan establecer de modo indiscutible la existencia de poliyoduros de cesio. A lo sumo, el compuesto CsI_3 podría darse como existente, sin que, sin embargo, estén de acuerdo en ello todos los autores. Y si consideramos ahora las pruebas referentes a los sólidos complejos de potasio y yodo, veremos, por los datos publicados por diversos investigadores, fuera de lo ya expuesto en los puntos tratados en el curso de esta exposición, que nos hallamos con resultados aún más desconcertantes.

Así, Johnson⁽¹⁾ dice que evaporando solución yodo-yodurada sobre ácido sulfúrico obtuvo cristales prismáticos oscuros y brillantes, cuya fórmula responde a KI_3 , con densidad igual a 3.498 y volumen molecular 120.1 y punto de fusión 45°C .

Wells, Wheler y Penfield⁽²⁾ también dicen haber preparado el compuesto KI_3 sólido, pero ya le asignan un punto de fusión igual a 38°C ., es decir, 7° más bajo que el de Johnson.

Wells y colaboradores (ya citados) describen hasta los ángulos cristalográficos, estableciendo que pertenecen al sistema monoclinico.

Clark y Duane⁽³⁾ también dicen haber preparado cristales sólidos de KI_3 , y hasta llegan a estudiar la estructura de esos cristales por medio de los rayos X, con resultados que demostrarían que no se trata de una mezcla de KI e I_2 ; pero de todos estos investigadores, dicen Briggs y colaboradores, sólo Johnson ha publicado análisis de cristales puros. En cambio, otros investigadores, no menos dignos de ser tenidos en cuenta, Abbeg y Hamburger, Parsons y Corliss, Parsons y Whittemore, ya citados, y Bancroft⁽⁴⁾, niegan la existencia del sólido KI_3 a 25°C ., basados en el estudio del sistema $\text{KI}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$ por la «Regla de las fases», y mientras Abbeg y Hamburger por un lado, y Foote y Chalker por otro, *suponen, no prueban*, la existencia de un poliyoduro estable a 25° y de fórmula KI_7 , Parsons y sus colaboradores niegan en absoluto la existencia de cualquier poliyoduro sólido a 25°C . Y, por otra parte, Berthelot, que obtuvo también cristales, que primeramente creyó fuesen

(1) J. Chem. Soc., 31 - 249.

(2) Zelts. Anorg. Chem., 1 - 442.

(3) J. Optical Soc. Am., 7 - 472.

(4) Conferencia meeting of the Am. Chem. Soc., Setiembre de 1928.

de KI_3 , pudo comprobar después *que eran una mezcla de yodo y yoduro*, » pues se disolvían con el mismo calor de disolución que el de cantidades equivalentes de KI e I_2 en la misma cantidad de agua ». Y estos resultados de Berthelot fueron confirmados por Oliveri y Mandola ⁽¹⁾, quienes, aplicando la ecuación de Van t'Hoff para el cálculo del calor de disolución, comprobaron que el bromo y el yodo se disuelven en soluciones de KBr y KI *sin fenómeno químico apreciable*.

Hay, pues, fundadas evidencias, basadas en el estudio del sistema $I_2 - KI - H_2O$, de que no se ha demostrado en forma indiscutible la existencia del complejo sólido KI_3 o de cualquier otro poliyoduro de peso molar más elevado.

Estos resultados tan contradictorios me han decidido a estudiar el problema también, evaporando soluciones yodo-yoduradas sobre ácido sulfúrico y en condiciones variadas. Mis resultados me llevan a la conclusión de que los pretendidos cristales de triyoduro para unos y de otros poliyoduros para otros, no son sino soluciones sólidas de yodo en yoduro o viceversa, pues, como ya he demostrado, ambos se disuelven recíprocamente. Las experiencias en que fundo estas conclusiones son las siguientes: En primer lugar, si se colocan en un recipiente cerrado, y de tal manera que no haya contacto entre ellos, cristales de yoduro de potasio y cristales de yodo, se observa, a la temperatura ambiente (20 a 25° C.) que los vapores que el yodo emite, como es sabido, son absorbidos por el yoduro, cuyos cristales se tiñen primero de amarillo, yendo rápidamente en aumento la intensidad del tinte, hasta adquirir color gris negruzco, y penetrando el yodo los cristales, como puede comprobarse rompiéndolos. Y no puede ser simple fenómeno de depósito de yodo, porque, aparte de la comprobación de que el yodo se reparte uniformemente en el cristal de yoduro, si se coloca en el mismo recipiente cristales de cloruro de potasio no se tiñen con el yodo o lo hacen con tinte amarillento apenas perceptible en un espesor relativamente grande de cristales hacinados. Además, cuando la cantidad de yodo disuelto por un cristal de yoduro alcanza un valor, que no me ha sido posible determinar experimentalmente, pero que desde luego se puede afirmar que es grande, por el tinte negro que presenta el cristal así penetrado por el yodo, absorbe vapor de agua del aire del recipiente y se licúa, formando una solución idéntica a la que ya he descrito (pág. 10), lo que probaría que el sistema $KI - I_2$ es más estable en presencia de cierta cantidad de agua, que depende de las cantidades de yodo y yoduro en presencia, y, como todos los sistemas, busca su máxima estabilidad fijando agua.

(1) Gaz Chim. Ital., 55 - 759.

Si ahora evaporamos sobre ácido sulfúrico soluciones yodo-yoduradas, de igual concentración en yoduro de potasio, y concentraciones variables de yodo, se obtienen cristales que, según las condiciones en que se opera, tienen la forma de agujas prismáticas o de hojas de helecho, o bien son cubos perfectos, según que en la solución primitiva sea mayor la concentración en yodo o en yoduro y según también las condiciones en que se forman los cristales, y la relación entre el yoduro y el yodo en los referidos cristales, depende igualmente de la que tengan ambos en la solución punto de partida para su preparación y de las condiciones de cristalización también. Así, por ejemplo, dos soluciones con igual concentración en yoduro, pero con proporciones de yodo como 1 y 3, nos dan cristales cuya composición, determinada por análisis, nos da la siguiente composición: Sol. N.º 1 (más concentrada): yodo por 100 partes 21.352; yoduro 78.648; Sol. N.º 2: ($\frac{2}{3}$ menos concentrada en yodo): yodo por 100 partes 7.05 y yoduro 92.95. Estos resultados fueron obtenidos preparando los cristales a la temperatura de 20° C.; pero he comprobado que esas mismas soluciones a 5° C. dan cristales con un mayor porcentaje de yodo, conservando, no obstante, la misma relación de 1 a 3, como en los preparados a 20°. Sol. N.º 1: yodo por 100 partes 65.22, y Sol. N.º 2: yodo por 100 partes 21.36. La proporción entre el yodo y yoduro en el primer caso nos daría una fórmula vecina a la de un poliyoduro KI_4 y en el segundo una fórmula con un tercio de yodo de la primera, sin corresponder, ni una ni otra, a ningún compuesto definido. En otra solución con 1 por ciento de yodo y 2 por ciento de yoduro, los cristales obtenidos sobre ácido sulfúrico y a 27-28° C. tienen solamente 0.05 por ciento de yodo; en cambio, otros, preparados con una solución formada por 10.00 grms. de yodo y 5.00 grms. de yoduro y 0.958 grms. de agua, que la mezcla yodo-yoduro ha absorbido del aire para transformarse en líquido, siendo esa la cantidad máxima de agua fijada espontáneamente en 5 días de contacto con el aire, contienen 56.32 por ciento de yodo, sea 214 grms. para un peso molar, KI , de yoduro de potasio; de modo que tampoco corresponden a la fórmula de un triyoduro. Estos cristales fueron obtenidos a la temperatura de 10° y sobre ácido sulfúrico, y presentaban la forma de agujas prismáticas. Los hechos expuestos demuestran que el yodo disuelto en el yoduro, con el cual forma cristales mixtos, como lo prueba el hecho de que cuando es el yoduro el que predomina los cristales tienen la forma cúbica, y en cambio cuando predomina el yodo son agujas prismáticas, como las que forma el yodo puro cuando se sublima o cristaliza, que el yodo disuelto, decía, tiene en estas soluciones sólidas una presión de vapor que depende de la temperatura, y es por eso que una

misma solución yodo-yodurada forma cristales con más o menos yodo, según que cristalice a temperaturas bajas o altas. No he ensayado los efectos que en tal sentido pudiera producir la variación en la presión, pero lógicamente se deduce que debe obrar en el sentido de que un aumento debe favorecer la formación de cristales con más yodo, y una disminución, desde luego, debe tener efecto contrario. Y tenemos, así, que es posible preparar cristales cuya concentración en yodo varíe a voluntad, con sólo variar las condiciones de obtención — concentración en yodo y yoduro, temperatura y presión;— y así se explica la disparidad de resultados obtenidos por los distintos investigadores, y aún el hecho de que dos investigadores, operando con idénticas soluciones, uno haya obtenido cristales de una fórmula dada, mientras el otro no pudo obtenerlos en ningún caso.

Debo hacer notar ahora que al realizar estos ensayos no me propuse estudiar con detenimiento los pretendidos cristales de poliyoduros de los diversos tipos descritos, entre otras razones porque tenía fundados motivos para no creer en su existencia, siendo ello una de las razones que me indujeron a realizar este trabajo, no obstante el retardo que esto implicaba para la presentación de esta tesis; es por eso que en los análisis de los cristales no me he preocupado de hacer una dosificación del yoduro con la precisión que hubiera buscado en otras circunstancias. Para mí, lo importante era mostrar cómo variando las condiciones de preparación variaba también, y en grandes límites, el tenor en yodo; por eso la dosificación de éste fué cuidadosa, en tanto que el yoduro lo he deducido por diferencia, pero antes me he cerciorado, en un ensayo previo, de que los cristales no contienen agua, para lo cual he fundido al rojo una porción de la mezcla conteniendo 56.32 por ciento de yodo, con lo cual éste, y lo mismo el agua, si hubiera existido, se volatilizan. En este ensayo he obtenido una diferencia de 0.117 por ciento, en relación con el resultado que correspondía a la determinación del yoduro por diferencia, de modo que el error está dentro de lo admitido en esta clase de ensayos.

En resumen: de lo expuesto se deduce que es por lo menos bastante dudosa la existencia de cristales de poliyoduros de potasio, sodio o amonio, de cualquier fórmula que sea.

COLOR Y ESPECTROS DE ABSORCIÓN

No me parece de gran interés para la solución del problema que me propuse estudiar, la cuestión relativa al color del yodo en los distintos disolventes, ni tampoco lo que se relaciona con los espectros de

absorción; no obstante, voy a exponer sumariamente lo que, relacionado con estos temas, he podido encontrar en la literatura química.

Tinkler⁽¹⁾ ha comprobado que soluciones acuosas de yodo y de yoduro, separadamente no producen espectro de absorción en el ultravioleta, pero este espectro aparece si se agrega a la solución acuosa de yodo un yoduro, bromuro o cloruro de potasio, y el autor deduce de ello que debe producirse combinación entre el yodo y los iones halógenos de las sales agregadas.

Job⁽²⁾, por métodos espectrográficos, llega también a la conclusión de que la solubilidad del bromo yodo y cloro, aumentada por la adición de bromuros, yoduros y cloruros, se debe a la formación de complejos de fórmulas KI_3 , KBr_3 , $KBrI_2$, $KClBr_2$, y $KClI_2$.

See Kayser⁽³⁾ dice que el yodo se disuelve en muchos disolventes, incluso CCl_4 , CS_2 , $CHCl_3$, $CHBr_3$, dando color violeta o violeta rojizo, parecido al vapor de yodo, y en otros disolventes da color rojo, pardo rojizo o amarillo, dependiendo el color de la naturaleza del disolvente, de la concentración en yodo y de la temperatura.

Beckmann y sus colaboradores⁽⁴⁾ sostienen que en todos los disolventes el peso molar del yodo disuelto corresponde a la fórmula I_2 y que el color pardo de ciertas soluciones es debido a combinaciones del yodo con el disolvente.

Lachmann⁽⁵⁾, basado en esta suposición, sostiene que los disolventes saturados dan soluciones violeta, y los no saturados, soluciones pardas, y dice que éstas, cuando se calientan, se vuelven violeta por disociación de los complejos formados por el yodo y el disolvente al combinarse, y que, en cambio, las soluciones violeta se vuelven pardas por enfriamiento.

Hildbrand y Glascock⁽⁶⁾ han demostrado, por las medidas del punto de congelación, que hay combinación entre el yodo y *muchos* disolventes de los que dan soluciones pardas, y que no la hay en *muchos* de los que dan soluciones violeta.

Kastle⁽⁷⁾ observó que el bromo y yodo en solución cambian de color con la temperatura, lo que el autor atribuye a cambios moleculares.

Groh y Szelestey⁽⁸⁾ establecen que en el sulfuro de carbono, y lo mismo en el tetracloruro, hay moléculas de yodo exatómicas.

(1) Chem. Soc., 91 - 996.

(2) Comunicación a la Soc. Chimique de France, Sec. Lyon, 10 Feb. 1926.

(3) Handb. der Spektroskopie, 3 - 324.

(4) Zeits. Phys. Chem., 5 - 76, 17 - 107, 58 - 543.

(5) J. Am. Chem. Soc., 25 - 50.

(6) J. Am. Chem. Soc., 31 - 26.

(7) Am. Journ., 23 - 50.

(8) Zeits. Anorgan. Chem., 162 - 333.

Como se ve, las observaciones expuestas no son ni muy convincentes ni tampoco concordantes, y además pueden ser interpretadas con otro criterio que el de sus autores. Así, por ejemplo, no me sorprende que Tinkler no halle espectro de absorción en el agua yodada, y sí después de adicionar yoduro. Hemos visto que el yodo en el agua no forma una verdadera solución, de modo que bien puede ocurrir que no estando disuelto no dé espectro, en tanto que una vez adicionado de yoduro, *al disolverse en éste* aparezca el espectro, puesto que, en realidad, cambia de medio pasando del agua al yoduro, en el que queda disuelto, y entonces no tiene nada de extraño el cambio de propiedades. Es de advertir también que Tinkler obtiene el mismo espectro con la adición de yoduro que con la de bromuro o cloruro de potasio, de modo que para admitir la relación entre la aparición del espectro y la combinación simultánea, hay que dar por sentado que también se forman complejos con el bromuro y cloruro.

De mis experiencias (pág. 20) resulta que el bromuro de amonio y también el de potasio aumentan de un modo apreciable la solubilidad del yodo, pero el cloruro es muy poco lo que afecta esa solubilidad; así, a 17° C. una solución a 5 por ciento de cloruro de potasio disuelve 0.5489 grms. de yodo por litro, y agitada con sulfuro de carbono cede *todo* ese yodo a ese disolvente, como lo hace también el agua; es, pues, más que problemático que pueda sostenerse que hay combinación del yodo con el cloruro. No obstante, es posible que el cloruro, como electrolito que es, en presencia del yodo coloide en agua cambie el estado molecular de éste y sea ésa la razón de que aparezca el espectro, que, según Tinkler, es igual para el yoduro, bromuro y cloruro; de modo que si hubiera combinación tendríamos el caso del mismo espectro para distintos compuestos, mientras que según mi tesis, actuando todos como electrolitos, producirían el mismo efecto sobre el yodo, y de ahí el mismo resultado, observado por el autor referido.

En cuanto a las otras observaciones que se relacionan con el distinto color que el yodo presenta en varios disolventes, vemos que mientras Kayser establece que el color depende de la naturaleza del disolvente, pero también de la concentración en yodo y de la temperatura, Beckmann dice que el peso molar es igual en todos los disolventes y que el color distinto se debe a que una parte del yodo está combinada con el disolvente, y, en fin, otros de los citados tampoco están de acuerdo en sus resultados y apreciaciones, habiendo hasta quien sostiene que en el sulfuro de carbono hay moléculas exatómicas (Groh y Szelestey, ya citados). Quedaría como algo más digno de ser tomado en cuenta el estudio de Hildebrand y Glaskock⁽¹⁾, pero en seguida nos

(1) Loc. cit.

encontramos con que el descenso del punto de congelación les demuestra que hay combinaciones de yodo y el disolvente en muchos, pero *no en todos* los que dan soluciones pardas, y también que *no hay combinación* en muchos, pero *no en todos* los que las dan violetas, lo que deja también serias dudas acerca del valor probatorio de estas observaciones.

A lo sumo parece desprenderse de lo expuesto, aunque no tenga mucho carácter de evidencia, que el yodo tiene un peso molar distinto en las soluciones pardas que en las violetas, lo que verdaderamente no tiene nada de anormal, pero que, sin embargo, podría, a mi juicio, explicar ciertas anomalías de las comprobadas por algunos de los investigadores citados en lo que dice relación con el punto crioscópico.

Sí, en efecto, admitimos que el color violeta de ciertas soluciones corresponde al color igual de los vapores de yodo y que da para ellos un peso molar de 254, con la fórmula I_2 , las soluciones pardas deben tener moléculas más pesadas, puesto que las más simples, de fórmula I , que se forman a las altas temperaturas por disociación de I_2 , son casi incoloras⁽¹⁾, de modo que en el caso más simple, es decir, en el de la formación de una molécula a expensas de dos de la referida fórmula I_2 , el peso molar del yodo pardo, coloración que también presenta en pequeño espesor al estado sólido cuando se le tritura hasta convertirlo en polvo fino, sería de 508, o sea de fórmula I_4 . Entonces se comprende sin esfuerzo que para producir una modificación sensible en el descenso del punto de congelación de un disolvente cualquiera, un descenso que esté por encima de los límites de error en las temperaturas muy bajas a que generalmente se solidifican los disolventes líquidos que dan soluciones pardas (alcohol, éter, glicerina, etc.), es necesario una cantidad de yodo superior a las concentraciones de uno a dos por ciento, que son las recomendables desde el punto de vista práctico, para que las leyes crioscópicas, que no son tampoco tan rigurosamente exactas en todos los casos, como es sabido, puedan ser aplicadas con el máximo de probabilidades en vista de un resultado satisfactorio; con una solución al uno por ciento tendríamos un descenso de 0.035 (treinta y cinco milésimos de grado) solamente, siempre en el bien entendido de que partiéramos de la base que hipotéticamente hemos establecido para este razonamiento y que nos parece perfectamente lógica. Se ve entonces cuán fácil es llegar así a la conclusión de que el yodo al disolverse en tal o cual disolvente, con el que da soluciones pardas, no modifica el punto de congelación, y, por ende, que eso es porque se combina con él. Y, sin embargo, la realidad puede ser muy bien otra, de acuerdo con

(1) Starck y Bodenstern: Zeits. Elect., 16-961.

mis suposiciones, que, repito, no me parecen desprovistas de fundamento.

He referido en párrafos anteriores a un trabajo de Briggs y Geigle⁽¹⁾ llegado a mis manos cuando ya no sólo había terminado mis ensayos de laboratorio, sino que también había presentado en la Secretaría del Segundo Congreso Sudamericano de Química una parte de la tesis, que se refería a ciertas propiedades del yodo, y que en el momento actual ha sido ya publicado en los «Anales de la Asociación de Farmacia y Química del Uruguay».

Este estudio de Briggs y Geigle, muy interesante, por cierto, toma en cuenta el diagrama de Abbeg y Hamburger relativo a la mezcla yodo y yoduro de potasio en su punto eutéctico, estudio que había llevado a sus autores a la conclusión de que habría un complejo de fórmula KI_7 , y que Kremann y Schoulz⁽²⁾ repitieron, encontrando que el complejo señalado por Abbeg y Hamburger no era KI_7 , sino KI_4 . Como se ve, del mismo motivo, estudiado por distintos autores, se sacan conclusiones bien distintas, y todavía hay que agregar que, en el concepto de Briggs y Geigle, los datos que publican los autores citados en ambos estudios no son satisfactorios. Parsons, ya citado, por su parte, deduce del estudio del diagrama de Abbeg y Hamburger que lo que hay en realidad son dos fases líquidas.

Briggs y Geigle establecen, como conclusión del estudio por ellos efectuado, lo siguiente:

« 1.º El diagrama de «temperatura-composición» para el sistema » $KI-I$, fué determinado desde los 70º hasta el punto de ebullición de » la solución saturada, y que está al rededor de 191º.

« 2.º Los únicos sólidos estables en contacto con la solución, son » yodo y yoduro de potasio.

« 3.º La solubilidad del yoduro de potasio en yodo líquido es casi » independiente de la temperatura hasta 190º. Por esta razón las tempe- » raturas de detención debidas a la separación de la solución no han » sido halladas en las curvas usuales de enfriamiento, y ésta es una de » las circunstancias no previstas que han engañado a los investigadores.

« 4.º Parsons tenía razón al pensar que ciertas supuestas mezclas » líquidas de yodo y yoduro no son homogéneas; pero ha errado al » suponer la existencia de dos soluciones conjugadas. Estas mezclas » no homogéneas consisten en yoduro de potasio sólido y solución sa- » turada: esto es difícil de apreciar, por la opacidad del sistema.

(1) Journ. Phys. Chem., 34-2250.

(2) Monatsheft, 33-1081.

« 5.º La evidencia presentada en este trabajo, junto con la de Parsons y colaboradores, de hace 20 años, hace prácticamente cierto que los poliyoduros de potasio, en particular KI_3 , no existen como sólidos estables a más de 25º C. »

Sólo tendría, a mi juicio, una objeción para la conclusión cuarta, y es la siguiente: se establece en ella que las mezclas no homogéneas están formadas por yoduro de potasio sólido y solución saturada, las que, aunque en el estudio comentado no lo diga, debemos suponer que son saturadas de yodo y de yoduro. Yo he demostrado en forma concluyente que esto no ocurre a la temperatura ordinaria, pues cuando hay saturación para uno de los constituyentes, no la hay para el otro, y es lógico admitir entonces que a las temperaturas más altas a que han operado los referidos investigadores no sucederá de otra manera; de modo que si, como ellos lo dicen, hay yoduro sólido, entonces la solución estará saturada *para el yoduro*, pero *no para el yodo*.

RESUMEN

De los estudios efectuados para la preparación de esta tesis, resultan perfectamente justificadas, a mi juicio, varias cuestiones importantes, a saber:

1.º Que el yodo no se disuelve, en realidad, en el agua pura, presentando caracteres de coloide, y, por lo tanto, en vez de solución acuosa de yodo, debe llamarse a la suspensión obtenida de acuerdo con las normas expresadas, « agua yodada ».

2.º Que la acción sobre el engrudo de almidón, que permite caracterizar hasta una cantidad de 0.0006 grms. de yodo por litro, no se produce con el agua yodada, pero que la adición de un electrolito, que puede ser lo mismo un yoduro que un sulfato, nitrato, etc., o un ácido, provoca instantáneamente la aparición del color azul, que se conoce con el nombre de yoduro de almidón.

3.º Que no existe solución saturada a la vez de yodo y de yoduro de potasio, pues cuando se satura de uno de ellos, cesa de estarlo para el otro, del cual disuelve nuevas cantidades.

4.º Que el estudio de este problema conduce, lógicamente, a la conclusión de que entre el yodo y el yoduro de potasio hay recíproca solubilidad.

5.º Que es posible obtener, en condiciones bien determinadas, soluciones yodo-yoduradas en las cuales las proporciones entre el yodo y el yoduro harían suponer la existencia de un compuesto, pero que

ello es puramente accidental, ya que basta variar la temperatura para que dichas proporciones se modifiquen en la misma progresión en que varía aquel factor.

6.º Que en las soluciones yodo-yoduradas, en las que la cantidad de yodo expresada en gramos es superior a la del yoduro de potasio, se precipita yodo por la adición de agua, y esta precipitación cesa cuando la relación de concentraciones es tal que puede ser expresada por una constante igual a 1.3, si las concentraciones se expresan en gramos, y a 1.00 si se cuentan en equivalentes gramos, y este resultado se obtiene cualquiera sea la concentración absoluta de la solución primitiva, siempre que la cantidad de yodo sea mayor que la del yoduro, como ya he dicho.

7.º Que, además de los yoduros, que afectan todos la aparente solubilidad del yodo en el agua, otras sales también provocan pequeños aumentos en la solubilidad, figurando en primer término los bromuros, y entre éstos el de amonio, que es el que mayor cantidad de yodo disuelve.

8.º Que para una cantidad dada de yoduro de potasio y a temperatura constante, la cantidad de yodo que es posible disolver depende de la cantidad de agua, y está, dentro de ciertos límites bien definidos, en proporción inversa de aquella cantidad.

9.º Que ha quedado también demostrado, y lógicamente ya se deduce de lo expuesto en la conclusión anterior, que aún en el yoduro sólido el yodo se disuelve, formando cristales mixtos, con cantidades de yodo variables, según las condiciones de temperatura a que se haya operado, según la concentración primitiva de la solución empleada y probablemente también, según la presión: esta solución sólida, si se encuentra en contacto con el aire, absorbe agua, en cantidad que depende de la cantidad de yodo contenida en la solución sólida, y da, entonces, un líquido — mezcla ternaria — que constituye un sistema más estable, porque su presión de vapor para el yodo es menor, y precisamente por eso es que se produce.

10.º Que los pretendidos poliyoduros sólidos y cristalizados descritos por algunos autores, pero que otros investigadores no han logrado obtener, han sido posiblemente soluciones sólidas (tal vez cristales mixtos), como los que yo he encontrado en mis investigaciones.

11.º Que ha quedado probado que entre el agua y el sulfuro de carbono, cloroformo, etc., *no hay reparto de yodo*, y que éste pasa todo al disolvente orgánico, si se emplea agua y yodo puros, no teniendo entonces valor alguno el coeficiente dado por Berthelot y Jungfleisch, y, por consiguiente, tampoco pueden ser tomados en cuenta para la solu-

ción del problema relativo a la formación de complejos yodados, el trabajo de Jakowkin y de los demás investigadores que han tomado como base el referido coeficiente de repartición.

12.º Que comprobado, como lo ha sido por mí, el hecho mencionado, el reparto debió estudiarse, no entre el agua y el sulfuro de carbono o cloroformo, etc., sino entre éstos y el yoduro, en el cual se disuelve el yodo, sea que esté o no previamente disuelto en el agua; que realizado este estudio, se comprobó que, efectivamente, el coeficiente de reparto depende exclusivamente de la cantidad de yoduro o de ácido yodhídrico, e igualmente sucede con los bromuros, de tal modo que el valor del cociente de las concentraciones en yodo en el sulfuro y la capa acuosa es inversamente proporcional a la cantidad de bromuro o yoduro disuelto en el agua.

13.º Que el hecho de que la adición de yodo a una solución de yoduro no modifique el punto de congelación de aquélla, se explica lógicamente, por cuanto el yodo no se disuelve en el agua, sino en el yoduro, y como la congelación se produce en el agua y no en el yoduro, no hay razón para que el punto de solidificación de aquélla se vea alterado, ya que las leyes de la crioscopia lo que establecen es que el punto de congelación es afectado cuando una sustancia *se disuelve en un disolvente dado*: aquí el punto de congelación afectado debe ser el del yoduro.

14.º Que el arrastre por la corriente hacia el polo positivo se produce lo mismo con una solución de bromuro que con la de yoduro, no habiendo diferencia apreciable en la velocidad de transporte si operamos con igual concentración en yodo, pues ha quedado demostrado que mismo una gran diferencia en la concentración en yoduro no altera la velocidad de transporte del yodo, y que habiéndose probado que éste presenta igualmente caracteres de conductor metálico y electrolítico, nada tiene de particular, y, por el contrario, es perfectamente lógico que sea arrastrado al polo positivo, como cualquier coloide, por ejemplo, siendo, como es él, electronegativo.

15.º Que la disminución de la conductividad de una solución de yoduro, cuando se le agrega yodo, puede ser interpretada, teniendo en cuenta que el yoduro es soluble en el yodo, como prueba de que el yoduro disuelto en el yodo es menos disociado que en el agua. Falta datos experimentales al respecto, pues aunque Lewis y Wheeler han comprobado que el yoduro disuelto en yodo es fuertemente conductor, hay que tener presente, primero, que las temperaturas a que realizaron sus experiencias han sido muy elevadas (120 a 160º), y, por tanto, tienen que haber afectado el valor de la disociación, y además, no se des-

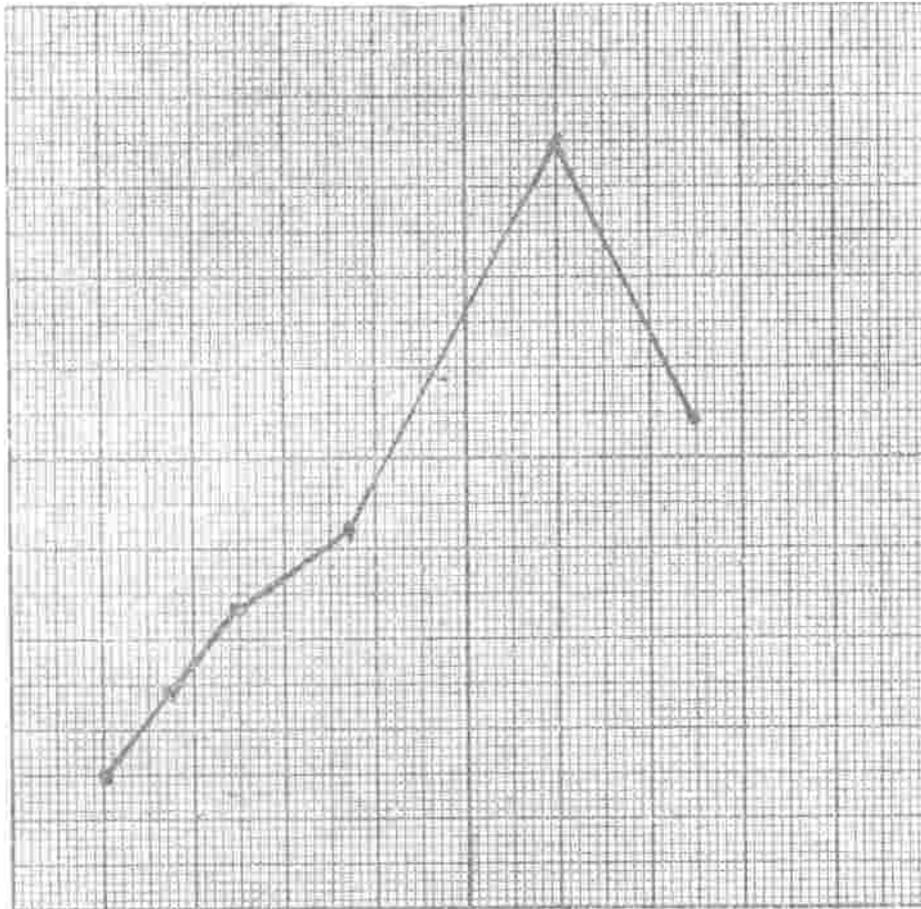
prende de sus estudios que hayan tenido en cuenta la conductividad propia del yodo a esas temperaturas, lo que también afectaría los resultados obtenidos.

16.º Que el estudio de Briggs y Geigle del diagrama de Abbe y Hamburger y Kremann y Schoulz, da la razón a Parsons y colaboradores respecto de la no existencia de poliyoduros sólidos a 25º C., y refuerza mi tesis acerca de la simple solución recíproca del yodo y el yoduro de potasio o de otros yoduros.

Quiero dejar aquí constancia de mi sincero agradecimiento a la señorita María Mercedes Rodríguez Rego por la valiosa ayuda que me ha prestado, efectuando las experiencias relativas a la conductividad con la competencia que todos le reconocemos, y también a mi compañero de tareas señor F. A. Garrone, con cuya colaboración eficaz e inteligente he contado en todo momento.

GRÁFICA N.º 1

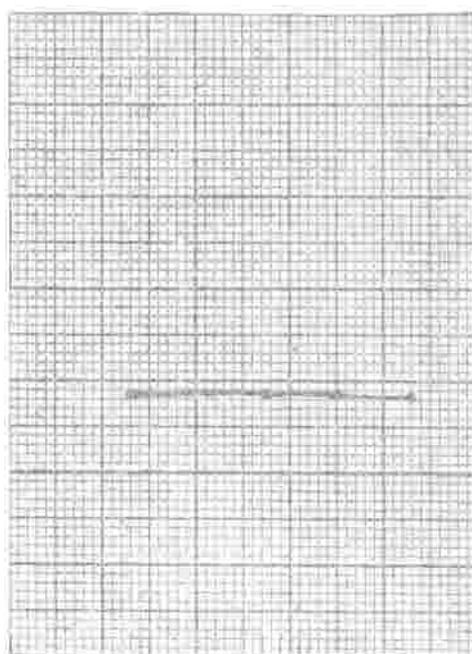
Correspondiente a la Tabla II



Concentraciones del yodo en agua a distintas temperaturas.
Concentraciones en ordenadas. Temperaturas en abscisas.

GRÁFICA N.º 2

Corresponde a la Tabla III

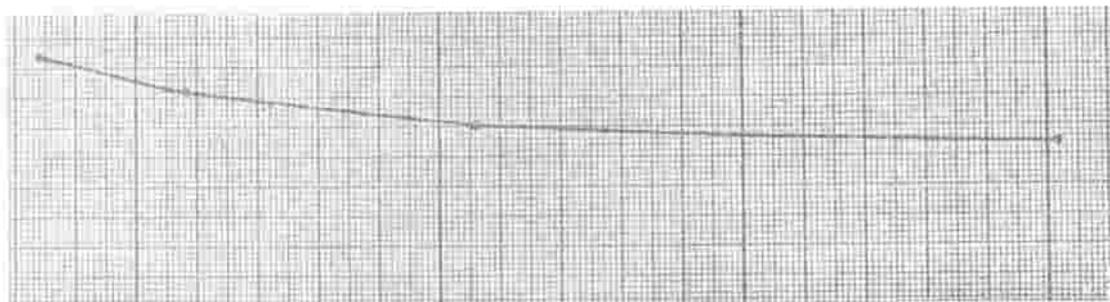


Demuestra cómo, en dos horas, la concentración de yodo en agua no varía, no obstante el descenso notable de temperatura y hallarse en presencia de fase sólida.

Concentraciones en ordenadas. Temperaturas en abscisas.

GRÁFICA N.º 3

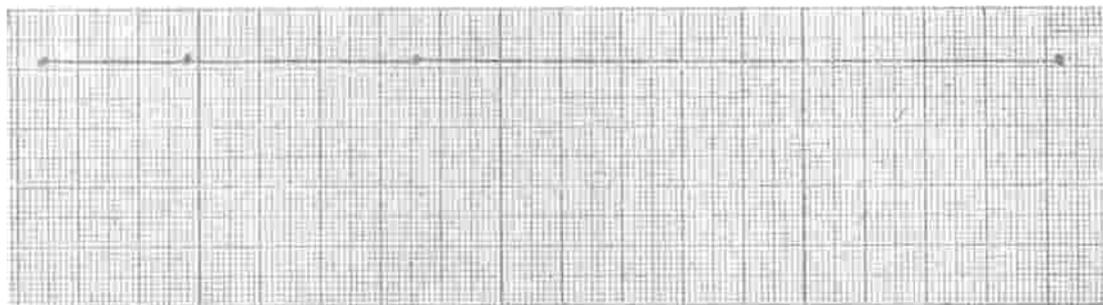
Corresponde a la Tabla IV



Demuestra cómo la disminución en la concentración en yodo se produce con gran lentitud en el agua, siendo aún superior, a los 8 días, el valor que correspondía a esa temperatura al agua yodada preparada según se expresó en la pág. 4.
Concentraciones en ordenadas. Tiempos en abscisas.

GRÁFICA N.º 4

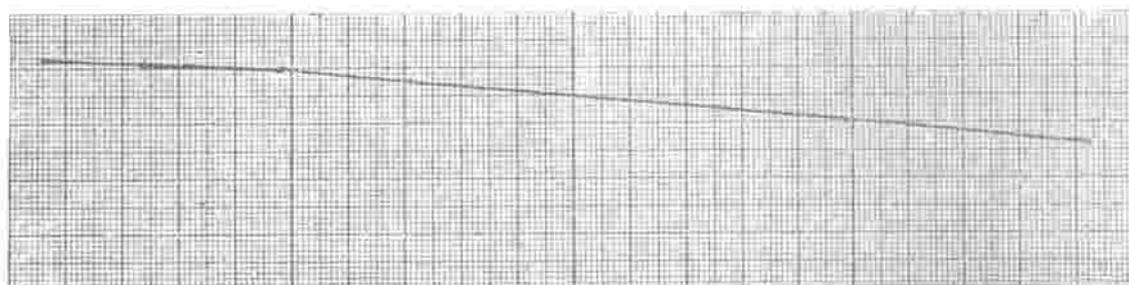
Corresponde a la Tabla V



Demuestra cómo en presencia de fase sólida se puede tener agua yodada de concentración constante, a temperatura constante (37°C.), variando el tiempo de contacto entre el agua y el yodo.
Concentraciones en ordenadas. Tiempos en abscisas.

GRÁFICA N.º 5

Corresponde a la Tabla VI

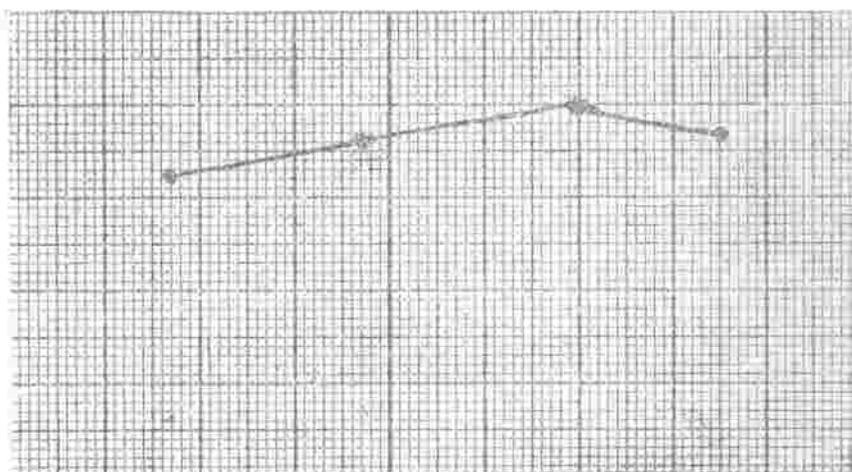


Representa la manera cómo pierde yodo el agua yodada a 37° (temperatura constante) en ausencia de fase sólida.

Concentraciones en ordenadas. Tiempos en abscisas.

GRÁFICA N.º 6

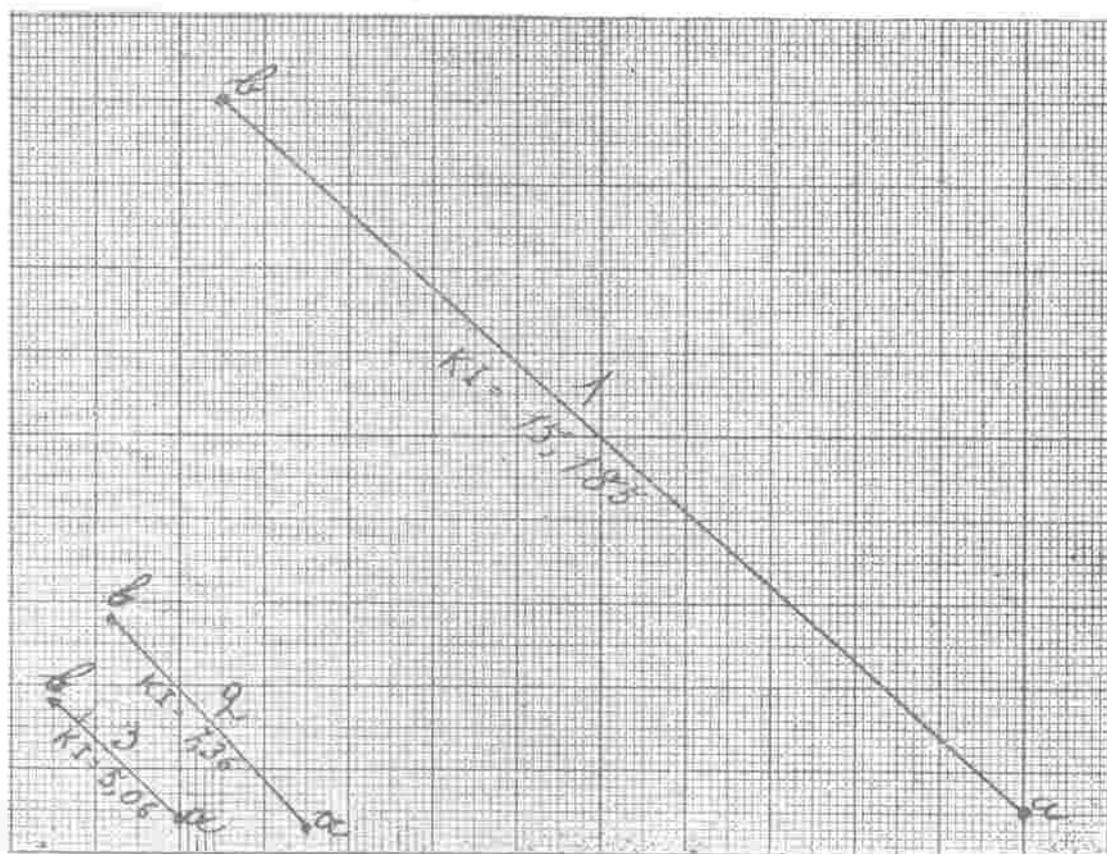
Corresponde a la Tabla VIII



Representa la variación de la solubilidad del yodo en la solución yodurada de concentración constante.

Concentraciones en ordenadas. Temperaturas en abscisas.

GRÁFICA N.º 7



Yodo en abscisas. Agua en ordenadas.

Expresa el resultado de las experiencias mencionadas en las págs. 12 y 13, demostrando cómo para una cantidad constante de yoduro, en cada ensayo, la cantidad de yodo que es posible disolver es tanto mayor cuanto menor es la cantidad de agua. Se ve cómo por adición de ésta precipita yodo, en cantidad que no guarda proporción con la dilución que experimenta el yoduro, puesto que éste pasa en la recta 1 de 15.185, en el punto (a), a

0.82 por c. c. = $\frac{15.185 \text{ KI}}{18.5 \text{ H}_2\text{O}}$ en el punto (b), en tanto que el yodo, en el mismo tiempo, va

de 30.015 en el punto (a), a 0.63 por c. c. = $\frac{11.675 \text{ I}}{18.5 \text{ H}_2\text{O}}$ en el punto (b), y las mismas proporciones corresponden a las rectas 2 y 3, que representan los valores de otras experiencias.

Se ve también cómo las cantidades de yodo y yoduro que es posible disolver juntas en una cantidad mínima de agua son considerablemente superiores a las que sería posible disolver separadamente en la misma cantidad de aquel disolvente.

A partir del punto (b) y cualquiera sea la cantidad de agua que se agregue, no hay más precipitación de yodo: la relación de concentraciones entre el yoduro y el yodo es constante, a partir de ese punto, para cualquier dilución (pág. 15).

A fin de facilitar la lectura hemos dado el valor de 1 gramo para el yodo y 1 c. c. para el agua a cada cuadrado de $1/2$ c., en vez de hacerlo con los de 1 milímetro, como en las otras gráficas.

Facultad de Química y Farmacia

Habiendo el señor Profesor don JOSÉ LANZA cumplido con las disposiciones impuestas por la ley de 21 de Enero de 1929 y reglamentación respectiva, — referentes al *Doctorado en Química*, — y visto que el Tribunal constituido por los Profesores doctor don Domingo Giribaldo, don Pedro Peluffo y doctor don José J. Cerdeiras Alonso, ha aprobado la presente « tesis », publíquese en los « Anales de la Facultad de Química y Farmacia », de acuerdo con el artículo 11 de la precitada Reglamentación.

Luis A. Pizzorno Scarone,
Secretario.

VÍCTOR COPPETTI,
Decano.
