

SECCION

CIENTIFICA

Acerca de algunas propiedades del yodo

Por el Dr. J. Lanza

Catedrático de la Facultad de Q. y Farmacia

En una comunicación anterior (1), expuse ya algunos de los resultados de experiencias efectuadas con el fin de contribuir a la solución del problema relativo al aumento de solubilidad del yodo en el agua, cuando esta contiene yoduros, ácido yodhídrico, etc. Continuaré hoy, como lo había prometido, dando a conocer otros resultados, dejando aún para otra comunicación la parte final del trabajo realizado con aquel fin.

En esta comunicación he de ocuparme de lo que se relaciona con la solubilidad del yodo en presencia de otros yoduros (el de potasio fué estudiado ya en el trabajo citado), de ácido yodhídrico y de otras sales y en seguida del coeficiente de repartición.

Solubilidad en las soluciones de otras sales

Aunque ya Mac Lauchlan (2), 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 excep-

ción de los yoduros y los bromuros, — estos en proporción, desde luego, notoriamente inferior, — no modifican o sólo lo hacen en muy exiguas proporciones, la solubilidad del yodo.

He aquí los resultados a que me he referido:

- 1.º Fluoruro de sodio y Fluoruro de amonio: con soluciones a 5 % 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 % no afecta la solubilidad.
- 3.º Cloruro de amonio: la cantidad de yodo contenido en una solución a 5 % y a 25° C. es de 0.5331 grms. p. l. y en solución a 10 % 0.7996 grms. p. l. (en agua sola 0.3313). Hay, pues, un pequeño aumento.
- 4.º Cloruro de potasio: en solución a 5 % 0.5489 grms. p. l., es decir, que hay también un pequeño aumento.
- 5.º Cloruro de magnesio: a 20° C. y en solución a 5 % 0.3629, y a 10 % 0.4935, y a 20 % 0.7646, es decir, que la concentración en yodo au-

(1) Ver "Ph" N.º 2, junio de 1931, pág. 15.

(2) Zeits. Phys. Chem. 44-600.

menta 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 25° C. y concentración de 10 % 0.6631.
- 7.º Cloruro de cadmio: a 5 % y lo mismo a 10 %, no se ha observado ningún aumento.
- 8.º Bromuro de sodio: a 5 % y a 17° C. 0.9362 grms. p. l.
- 9.º Bromuro de potasio: a 5 % y a 17° C., 1.041 grms. p. l. y a 25° C., e igual concentración, 1.307, y a 37° C., 2.031 grms. p. l.
- 10.º Bromuro de amonio: a 5 % y a 20° C., 2.311 grms. p. l., y a 10 % 4.9756 grms. p. l.

Como se ve, los bromuros son los que más afectan la solubilidad y entre estos, de los estudiados, es el de amonio el que más hace sentir su presencia (1).

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 15° C. la cantidad de yodo que queda disuelta es exactamente de 12.693 grms. p. l., 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 Acido 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 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 disuelto, 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.

(1) Tal vez por la hidrólisis de las sales de amonio.

4.º Yoduro de estroncio: la solución N|10, operando siempre en igualdad de condiciones, contiene por litro 9.3295 grms., 9.710 a 25º y 9.901 a 35º, 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 15º 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 25º C. la concentración es de 1.5730 grms. p. l. Quizá la formación de autocomplejos, como por ejemplo, el $(\text{CdI}^3)^2\text{Cd}$, que es conocido, es 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.

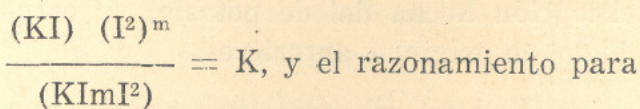
Como se ve, la manera de comportarse los yoduros y bromuros estudiados confirman la tesis sostenida a propósito del yoduro de potasio y que hemos de ver robustecida cuando estudiemos otros puntos del problema y en particular el que se relaciona con el coeficiente de repartición, sin duda el más importante 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 Jakowkine (4), sobre el aumento de solubilidad del bromo y del yodo en las soluciones de bromuro 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 $\text{Br}^{3'}$ e $\text{I}^{3'}$. Jakowkine, 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 $\text{I}^{3'}$ 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 aquel y llegando a idénticas conclusiones.

La base química de estas observaciones está en la ecuación de equilibrio siguiente:



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,

(1) Ann. de Chim. Phys. 4 serie, 26-396.

(2) Zeits. phys. Chem. 8-110.

(3) Id. Id. Id. 13-341.

(4) Id. Id. Id. 20-19.

(5) Chem. Soc. 79-238 y 80-796.

(6) Zeits. phys. Chem. 27-357.

la cantidad de yoduro libre será $a - (1 - x)$ o lo que es lo mismo $a - 1 + x$ y la cantidad de yoduro combinado al yodo será igual a $1 - x$. Si en la solución se tiene el equilibrio $KI_mI^2 \rightleftharpoons KI + mI^2$, 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

$$\text{será: } K = \frac{(a-1+x) (x)}{(1-x)}. \text{ Calculando el}$$

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, Jakowkine 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 sen-

400
siblemente de unos autores a otros ($\frac{\quad}{1}$;

200
 $\frac{\quad}{1}$) en las diversas 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 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 este 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 utilizado el engrudo de almidón, agregando previamente, siempre, en la capa acuosa, yoduro de potasio, pues como lo demostrara Pumow (1), la adición de este o de cualquier otro electrolito eleva al décuplo la sensibilidad de

DOCTOR

HUMBERTO S. TORRANO

ODONTÓLOGO

CIRUGIA BUCO-DENTARIA

T. U. 2377 CORDON SIERRA 1902, BIS-ESQ. LA PAZ

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

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 electrólitos**, 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 de electrólito 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 centímetros, si se agrega un volumen de 5 c. c. de engrudo, mientras que la coloración no se produce con sólo algunas gotas. En cambio, en lo que se refiere a sensibilidad, mis resultados concuerdan con los de Pumow, quien asigna un valor de 0.5 milígrs. 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 comprueba 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, se puede afirmar que queda en el agua 0.00169 gramos 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 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 Jakowkine 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

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

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 molecular 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.) (1), 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 aquellas hay combinación con el disolvente. Así, por ejemplo, Hantzsch y Vagt (2), 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., y Landau (3), 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 estable-

cer las anomalías por él observadas como de carácter general y entonces también tengo razón yo al decir que el estudio de Jakowkine, aún admitiendo que el reparto existiera, tendría una base falsa, puesto que falta la prueba de que yodo tiene el mismo peso molar en el agua que en el sulfuro de carbono. Yo todavía podría agregar que según observaciones de Groh Szelestey (4), tanto en el sulfuro de carbono como en el tetracloruro, hay moléculas de yodo exatómicas y Arcotowski (5), 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 Jakowkine, 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, Jakowkine se propuso determinar mediante él la cantidad de **yodo libre** existente en la solución yodoyodurada, 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 12. Pero cabe preguntar, ¿es realmente así que pasan las cosas?, o en otros términos, ¿el equilibrio que se dice existe entre los iones

(1) L. Cit.

(2) Zeits. Phys. Chem. 38-705.

(3) Journ. Phys. Chem. Soc. 42-377.

(4) Zeits. Anorg. Chem. 162-333.

(5) Zeits. Anorg. Chem. 6-392.

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 este se combina con el yodo libre el equilibrio del 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 paradas 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 soluciones 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 remplaza 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 ó 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, esta 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 Weith (2), a quienes Jörgensen, en 1814, objetaba que por el hecho de que pudiera eliminarse todo el yodo no podría afirmarse que una parte no hubiera estado combinado, puesto que, decía Jörgensen (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 primer 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 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 re-

(1) Elem. de Chim. Inorg. 1913. Traducción francesa, pág. 331.

(2) Zeits. Chem. 5-380.

(3) Annal Chim. 91-72.

parto 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 ese 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 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 agita soluciones yodo-yoduradas con sulfuro de carbono este sustrae cantidades de aquel 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 este es el objeto 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 fuí adicionando cantidades crecientes de yoduro de potasio, manteniendo siempre constante la concentración en yodo.

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

I. Serie: KI variable y 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 grs.
Cantidad de yodo en el sulfuro C 0.3439.
Cantidad de yodo 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 grs.
Cantidad de yodo en el sulfuro C 0.2792.
Cantidad de yodo 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 grs.
Cantidad de yodo en el sulfuro C 0.2284.
Cantidad de yodo 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 grs.
Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.1904.
Cantidad de yodo en el agua: 0.1751.
Relación de concentraciones:

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

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.1904}{0.1751} = 1.08$$

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

Cantidad de yoduro: 5.00 grs.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.0913.

Cantidad de yodo 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 grs.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.0511.

Cantidad de yodo en el agua: 0.3144.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.0511}{0.3144} = 0.16$$

7.^a experiencia: Volúmenes iguales de agua y de 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.

Cantidad de yodo en el agua: 0.3390.

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 grs. p. l.

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

II. 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 grs. por litro en todas las experiencias.

1.^a experiencia: Cantidad de yoduro: 0.15 grs. en 15 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.1320.

Cantidad de yodo en el agua: 0.1209.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{2.1320}{0.1209} = 17.63$$

2.^a experiencia: Cantidad de yoduro: 0.50 grs. en 15 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.7706.

Cantidad de yodo en el agua: 0.4823.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{1.7706}{0.4823} = 3.67$$

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

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.4786.

Cantidad de yodo en el agua: 0.7743.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{1.4786}{0.7743} = 1.90$$

4.^a experiencia: Cantidad de yoduro: 1.50 grs. en 15 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.2569.

Cantidad de yodo en el agua: 0.9960.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{1.2569}{0.9960} = 1.26$$

III. 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 en 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 grs. por 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.7172.

Cantidad de yodo 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 grs. por 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.5420.

Cantidad de yodo en el agua: 0.4925.

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.5420}{0.4925} = 1.10$$

3.^a experiencia: Cantidad de yoduro:
15.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.4524.

Cantidad de yodo 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 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.3812.

Cantidad de yodo 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 grs. p. l.

IV. 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 grs. p. l. — y, como en los casos anteriores, se conserva constante.

1.^a experiencia: Cantidad de yoduro:
5.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 7.996.

Cantidad de yodo en el agua: 3.681.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{7.996}{3.681} = 2.17$$

2.^a experiencia: Cantidad de yoduro:
10.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 6.046.

Cantidad de yodo en el agua: 5.631.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{6.046}{5.631} = 1.07$$

3.^a experiencia: Cantidad de yoduro:
50.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 4.142.

Cantidad de yodo en el agua: 7.535.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{4.142}{7.535} = 0.549$$

V. Serie

Con ácido yodhídrico, obtenido según se ha descrito (pág. 11). Concentración de yodo de la solución problema 1.0154 grs. p. l. Cantidades de ácido yodhídrico variables y concentración de yodo constante.

1.^a experiencia: Cantidad de ácido yodhídrico: — HI — 5.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.7108.

Cantidad de yodo en el agua: 0.3046.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.7108}{0.3046} = 2.33$$

2.^a experiencia: Cantidad de ácido yodhídrico: 10.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.5391.

Cantidad de yodo en el agua: 0.4763.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.5391}{0.4763} = 1.13$$

3.^a experiencia: Cantidad de ácido yodhídrico: 15.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.4417.

Cantidad de yodo en el agua: 0.5737.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.4417}{0.5737} = 0.769$$

4.^a experiencia: Cantidad de ácido yodhídrico: 20.00 grs. por 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.3649.

Cantidad de yodo en el agua: 0.6505.

Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.3649}{0.6505} = 0.56$$

VI. Serie

Con yoduro de cadmio, variando las concentraciones de este y empleando cantidades iguales a las de yoduro y ácido yodhídrico de las anteriores series, III, IV y V, y con una concentración en yodo de 2.538 grs. p. l., que también aquí se ha mantenido constante.

1.ª experiencia: Cantidad de yoduro de cadmio: 5.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.3857.
Cantidad de yodo en el agua: 0.1523.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{2.3857}{0.1523} = 15.66$$

2.ª experiencia: Cantidad de yoduro de cadmio: 10.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.3730.
Cantidad de yodo en el agua: 0.1650.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{2.3730}{0.1650} = 14.38$$

3.ª experiencia: Cantidad de yoduro de cadmio: 15 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.3603.
Cantidad de yodo en el agua: 0.1777.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{2.3603}{0.1777} = 13.28$$

4.ª experiencia: Cantidad de yoduro de cadmio: 20.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.3576.
Cantidad de yodo en el agua: 0.1904.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{2.3576}{0.1904} = 12.33$$

VII. Serie

En este caso he conservado constante la concentración en yoduro variando las cantidades de yodo en cada ensayo. KI = 10.00 grs. por litro.

1.ª experiencia: Cantidad de yodo: 0.50 grs. por 1.000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.4696.
Cantidad de yodo en el agua: 0.0381.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.4696}{0.0381} = 12.12$$

2.ª experiencia: Cantidad de yodo: 1.00 grs. por 1.000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.9228.
Cantidad de yodo en el agua: 0.0772.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.9228}{0.0772} = 11.95$$

3.ª experiencia: Cantidad de yodo: 2.50 grs. por 1.000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.306.
Cantidad de yodo en el agua: 0.194.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.306}{0.194} = 11.99$$

4.ª experiencia: Cantidad de yodo: 5.00 grs. por 1.000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 4.609.
Cantidad de yodo en el agua: 0.391.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{4.609}{0.391} = 11.79$$

5.ª experiencia: Cantidad de yodo: 7.50 grs. por 1.000 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 6.891.
Cantidad de yodo en el agua: 0.609.
Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{6.891}{0.609} = 11.31$$

6.ª experiencia: Cantidad de yodo: 7.7426 grs. por 1.000 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.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 7.108.
 Cantidad de yodo en el agua: 0.6346.
 Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{7.108}{0.6346} = 11.21$$

VIII. Serie

Del estudio efectuado con el fin de comprobar la influencia que en la solubilidad del yodo pudieran tener distintas sales, se deduce que con excepción de los yoduros y bromuros, y estos 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 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.2740.
 Cantidad de yodo 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 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.2392.
 Cantidad de yodo 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 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.2031.
 Cantidad de yodo 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 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 2.1687.
 Cantidad de yodo 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 grs. por 1.000 c. c.

IX. Serie

Con bromuro de potasio, variando la concentración en cada experiencia y conservando constante la concentración en yodo, que fué de 1.041 grs. por 1.000 c. c.

1.^a **experiencia:** Cantidad de bromuro de potasio: 5.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.0252.
 Cantidad de yodo en el agua: 0.0158.
 Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{1.0252}{0.0158} = 64.88$$

2.^a **experiencia:** Cantidad de bromuro: 10.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 1.0093.
 Cantidad de yodo en el agua: 0.0317.
 Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{1.0093}{0.0317} = 31.84$$

3.^a **experiencia:** Cantidad de bromuro: 15.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.9934.
 Cantidad de yodo en el agua: 0.0476.
 Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.9934}{0.0476} = 20.87$$

4.^a **experiencia:** Cantidad de bromuro: 20.00 grs. en 100 c. c.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 0.9776.
 Cantidad de yodo en el agua: 0.0634.
 Relación de concentraciones:

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.9776}{0.0634} = 15.42$$

Hice también una experiencia con una solución conteniendo 1 % de bromuro y he comprobado que todo el yodo pasa al sulfuro, de modo que no hubo reparto. Aunque se haya demostrado ya expe-

rimentalmente 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, 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 aún 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 (1.000 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.

Cantidad de yodo en el agua: 0.330.

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.

Cantidad de yodo en el agua: 0.4569.

Relación de concentración:

$$\frac{C}{C'} = \frac{4.9500}{0.4569} = 10.83$$

3.ª experiencia: Volumen de solución yodo yodurada cuádruple del de sulfuro de carbono.

Cantidad de yodo en el sulfuro: 5.5214.

Cantidad de yodo en el agua: 0.4969.

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.

Cantidad de yodo en el agua: 0.7738.

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.

Cantidad de yodo en el agua: 0.7735.

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. 20), 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.

Cantidad de yodo en el agua: 0.4950.

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.

Cantidad de yodo en el agua: 0.0391.

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.

Cantidad de yodo en el agua: 0.0032.

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. 16) ,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 sulfuro de carbono produce, en el sistema $I^3 = I' + I^2$ 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 sólo 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^3 y el ión I' y yodo libre, igual que cuando se sustrae este por el hiposulfito o la sosa o la potasa, por ejemplo, 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 ejemplo 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 Jakowkine 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 demás 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 mayores, 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 esta 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 17 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 estas también se ha conservado constante la concentración del yodo y variable la de la sal empleada.

Se observa en las de la primer 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 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 primer 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 de 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 mo-

(1) La solución salina.

(2) Loc. cit.

les; es cierto 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 las soluciones 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 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 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. 20), VI. 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 su 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 Jakowkine, pero empleando yoduros de Sr. Ni. La. Cd. hallaron resultados comparables con los de Jakowkine (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 $(Cd. A^3)^2 Cd$, 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 página 20). 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 grs. 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 solución, compro-

(1) Jour. Amm. Sci. (4) 746-105.

bándose también en este caso la relación

$$\frac{C}{C'} = 1.3$$

de que he hablado ya anterior-

mente (1). Vemos, pues, que grandes variaciones en la cantidad de yodo presente no afectan el coeficiente, sino solamente las concentraciones absolutas.

Hemos visto también (ver pág. 20 a 21), 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 aquellos 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 %, 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, 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 1 % 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 los cuales, si se prepara una solución saturada de yodo, **se produce la separación de este si se agrega más agua**, exactamente igual a lo que ocurre con las soluciones de yoduros saturados 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 proponga 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.