

546.151-2 ioduros

541.121 equilibrio de soluciones

535.243 espectrofotometría

546.151-2 : 541.121 : 335.243

# Contribución Espectroscópica al Estudio de las Soluciones Iodo-Ioduradas

TOMÁS BENSE (h.)

Instituto de Química

Facultad de Química y Farmacia

## SUMMARY

1) Through the present paper a revision is made about the several spectroscopical investigations in relation with the iodine-iodide solutions.

2) A spectrophotometric study is made about said solutions, from which the following conclusions are extracted:

a) A new evidence of the following equilibrium:



b) The value of the absorbancy index of  $I_3^-$  at 350 m $\mu$ :

$$a_{350 \text{ m}\mu} = 27560$$

c) The value of the dissociation constant of  $I_3^-$  in the temperature range between 19 and 22°C:

$$K = 1,35 \times 10^{-3}$$

Los numerosos trabajos científicos, relativos al estudio de las soluciones iodo-ioduradas, con que cuenta la literatura química, constituyen una prueba manifiesta del interés que despertó, casi podríamos decir desde el comienzo de la historia del iodo, el comportamiento de los mencionados sistemas.

No es nuestro interés realizar una revisión de toda esa masa bibliográfica: autores hay que ya lo han hecho mejor de lo que podríamos hacerlo nosotros. Bástenos citar, además de los resúmenes que sobre este tema pueden consultarse en enciclopedias de química fácilmente asequibles en nuestras bibliotecas (MELLOR, PASCAL, GMELIN), la tesis de doctorado de J. LANZA <sup>(1)</sup>, quien nos presenta un panorama muy completo de los problemas que plantea el estudio de las soluciones iodo-ioduradas, realizando una crítica cuidadosa de las conclusiones a que han llegado los diversos autores y defendiendo su propia posición a través de razonadas experiencias. Digamos sola-

mente, antes de pasar a considerar nuestro tema, que el examen de estos trabajos revela la existencia de dos corrientes antagónicas: la de aquellos autores que admiten la existencia de iones complejos en las soluciones iodo-ioduradas, y la de aquellos otros que niegan la existencia de tales iones. Destaquemos que basta un rápido examen de los modernos tratados de Química Inorgánica para poder constatar que actualmente existe unanimidad en admitir la existencia de los mencionados iones complejos.

El estudio de las soluciones iodo-ioduradas fué enfocado, por los diversos investigadores, desde distintos puntos de vista y a través de variadas disciplinas fisicoquímicas: reparto entre solventes, determinaciones crioscópicas, conductométricas, potenciométricas, espectroscópicas, análisis térmico, intercambio radioactivo, etc. Es el objeto del presente trabajo pasar una breve revista a los aportes de la espectroscopía en este terreno, así como también dar cuenta de los resultados obtenidos por nosotros, en la aplicación de técnicas espectrofotométricas al estudio de las soluciones iodo-ioduradas.

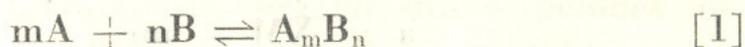
Es, sin duda, labor demasiado pretenciosa la de emprender tareas de revisión en un medio donde, desafortunadamente, el material bibliográfico de consulta es, a menudo, una sucesión de lagunas que suelen abarcar años enteros. Para la presente revisión, sin embargo, hemos tenido la suerte de poder consultar los principales trabajos sobre la materia directamente en las publicaciones originales. Cuando no nos fué posible tal asesoramiento, como en el caso de los trabajos más antiguos, debimos contentarnos con los resúmenes del Chemical Abstracts y con citas aparecidas en publicaciones más recientes.

Cronológicamente, la primera investigación espectroscópica relativa a las soluciones iodo-ioduradas, de que tenemos referencia, *la constituyen los trabajos de TINKLER* (2). Observó éste que si bien las soluciones acuosas de iodo, así como las de ioduro de potasio, producían sólo una débil absorción en la región ultravioleta del espectro, el agregado de ioduro a una solución acuosa de iodo originaba la aparición de dos bandas de absorción en el ultravioleta cercano. El color de la solución pasaba del marrón rojizo al amarillo. TINKLER repitió la experiencia empleando diversos ioduros (de potasio, sodio, magnesio, bario, cadmio, aluminio, amonio, tetrametilamonio, ácido iodhídrico) y obtuvo siempre espectros similares, lo cual lo atribuyó a la formación de un mismo ion, como el  $I_3^-$ , presente en las diversas

soluciones estudiadas.

En el año 1921, Y. SHIBATA, T. INOUE y Y. NAKATSUKA <sup>(3)</sup> establecieron un método espectrográfico para determinar la formación de sales complejas en soluciones diluidas. El método consiste en preparar una serie de soluciones del presunto complejo, en las cuales las concentraciones iniciales de los componentes de dicho complejo guardan entre sí relaciones sencillas. Se comparan luego los espectros de dichas soluciones, y la relación de concentraciones iniciales de los componentes en aquella solución en la cual la absorción debida al complejo es máxima, da la relación según la cual se combinan los componentes simples para dar origen al complejo. Los autores mencionados estudian un gran número de sistemas, entre ellos el constituido por  $KI + I_2$  a concentraciones 0,0005 molares de cada uno de dichos componentes, demostrando la existencia, en tales soluciones, de un complejo de fórmula  $KI_3$ .

El método de las "variaciones continuas", cuyas bases matemáticas y aplicaciones fueron ampliamente estudiadas por JOB <sup>(4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11)</sup> y generalizadas por VOSBURGH y COOPER <sup>(12)</sup> constituye una contribución de gran valor para el estudio de equilibrios químicos. Supongamos que la formación de un dado complejo en solución puede ser representada por:



donde A es, por ejemplo, un catión y B una molécula neutra o un anión. Preparemos soluciones de A y B, ambas de la misma molaridad M, y, a partir de ellas, preparemos mezclas de A y B en proporciones variadas. Sean  $x_1$  los mililitros de la solución A que mezclamos con  $x_2$  mililitros de la solución de B. Si la mezcla no sufre contracción, su volumen final será:

$$V = x_1 + x_2$$

Los moles de A y B mezclados serán, respectivamente,

$$n_A = \frac{x_1}{1000}M \quad n_B = \frac{x_2}{1000}M$$

Las concentraciones totales de A y B en la mezcla resultante, en el supuesto caso de que no ocurriera reacción alguna, serían:

$$[A] = \frac{x_1M}{V} \quad [B] = \frac{x_2M}{V}$$

Si llamamos a, b y c, respectivamente, las concentraciones de A, B y del complejo  $A_m B_n$  luego de alcanzado el equilibrio representado por la [1], se cumplirán las siguientes igualdades:

$$a = \frac{x_1 M}{V} - mc \quad [2]$$

$$b = \frac{x_2 M}{V} - nc \quad [3]$$

Si la ley de acción de masas es aplicable al equilibrio [1], se tendrá, hecha la aproximación de sustituir actividades por concentraciones molares,

$$c = K a^m b^n \quad [4]$$

Para hallar la composición de aquella mezcla en la cual la concentración del complejo es máxima, debemos comenzar por hallar las derivadas de a, b y c con respecto a una variable X que definiremos como:

$$X = \frac{x_1}{V} = \frac{x_1}{x_1 + x_2}$$

Por lo tanto se tendrá que:

$$\frac{x_2}{V} = \frac{x_2}{x_1 + x_2} = 1 - X$$

Introduciendo X en las ecuaciones [2] y [3] éstas toman la forma:

$$a = XM - mc$$

$$b = (1 - X)M - nc$$

Hallando ahora las derivadas de a y b respecto a X, así como también la derivada logarítmica de c con respecto X, tendremos:

$$\frac{\delta a}{\delta X} = M - m \frac{\delta c}{\delta X} \quad [2']$$

$$\frac{\delta b}{\delta X} = -M - n \frac{\delta c}{\delta X} \quad [3']$$

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\delta c}{\delta X} = \frac{m}{a} \cdot \frac{\delta a}{\delta X} + \frac{n}{b} \cdot \frac{\delta b}{\delta X} \quad [4']$$

y, recordando que la condición para que c tome un valor máximo es que

$$\frac{\delta c}{\delta X} = 0$$

se tendrá, si tal condición se cumple,

$$\frac{\delta a}{\delta X} = M$$

$$\frac{\delta b}{\delta X} = -M$$

y, por lo tanto,

$$\frac{a}{m} = \frac{b}{n} \quad [5]$$

Introduciendo en la [5] los valores de a y b expresados en función de X, se deduce que:

$$\frac{X}{m} = \frac{1 - X}{n}$$

de donde,

$$\frac{X}{1 - X} = \frac{m}{n}$$

o, lo que es lo mismo,

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{m}{n}$$

O sea que la composición de la mezcla para la cual el valor de c pasa por un máximo, es igual a la composición del complejo. Para determinar ésta, por lo tanto, basta mezclar dos soluciones de A y B, ambas de la misma molaridad, en proporciones variables, midiendo luego alguna propiedad de la mezcla que no dependa más que del complejo formado. El valor de esta propiedad pasará por un máximo o un mínimo para aquella composición correspondiente a la fórmula del complejo. En caso de que la propiedad elegida dependa también de los componentes del complejo, pero sea aditiva en las mezclas estudiadas, se demuestra que la composición del complejo vendrá dada por la de aquella mezcla para la cual la diferencia entre el valor observado de la propiedad elegida y el valor calculado según la regla de las mezclas sea máxima. Si las soluciones de A y B empleadas para preparar las mezclas no son equimoleculares, la composición para la cual c pasa por un máximo dependerá, a la vez, de las concentraciones de las dos soluciones primitivas y de la constante de equilibrio K. La relación que liga estos valores puede deducirse para cada caso, y nos permite determinar, si la constitución del complejo es conocida, su constante de equilibrio.

Una de las propiedades a que más a menudo se ha recurrido en las aplicaciones del método de las "variaciones continuas" es la absorción de las radiaciones luminosas. El caso es particularmente sencillo si el compuesto formado absorbe en una región espectral donde la absorción de sus componentes es despreciable:

"En este caso, la mezcla más absorbente de una serie será aquella en la cual el complejo se hallará más concentrado, es decir, la mezcla máxima. Por consiguiente, si se fotografían uno debajo de otro los espectros de absorción de las diferentes mezclas de una serie, las bandas de absorción serán, a igualdad de las demás condiciones, tanto más amplias cuanto mayor sea la concentración del complejo; el límite de absorción se desplazará al mismo tiempo que el contenido en complejo, dibujando sobre la placa fotográfica una curva, cuyo máximo fijará la composición máxima \* para la serie de mezclas estudiadas" (5).

Reproducimos en la figura I las curvas obtenidas por JOB (5) fotografiando los espectros de absorción de mezclas preparadas a partir de soluciones de KI y I<sub>2</sub> que contenían, cada una,  $0,575 \times 10^{-3}$  m/l sea de KI, sea de I<sub>2</sub>.

La posición de los cuatro máximos indica claramente que el complejo se forma por la interacción molécula a molécula, de sus dos componentes, confirmando así la fórmula atribuida al complejo (KI<sub>3</sub>).

Una vez determinada la constitución del complejo, el estudio de mezclas no equimoleculares permitió a JOB verificar dicha constitución dentro de límites de concentración más amplios y hallar la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[I_2][I^-]}{[I_3^-]}$$

Los valores hallados por JOB son, a 16°C, los siguientes:

<u>K 16°C</u>	
1,2	$\times 10^{-3}$
1,1	$\times 10^{-3}$
1,35	$\times 10^{-3}$
1,3	$\times 10^{-3}$

Promedio:  $1,25 \times 10^{-3}$

\* JOB llama «mezcla máxima» aquella que posee la «composición máxima», o sea aquella que posee la máxima concentración de complejo.

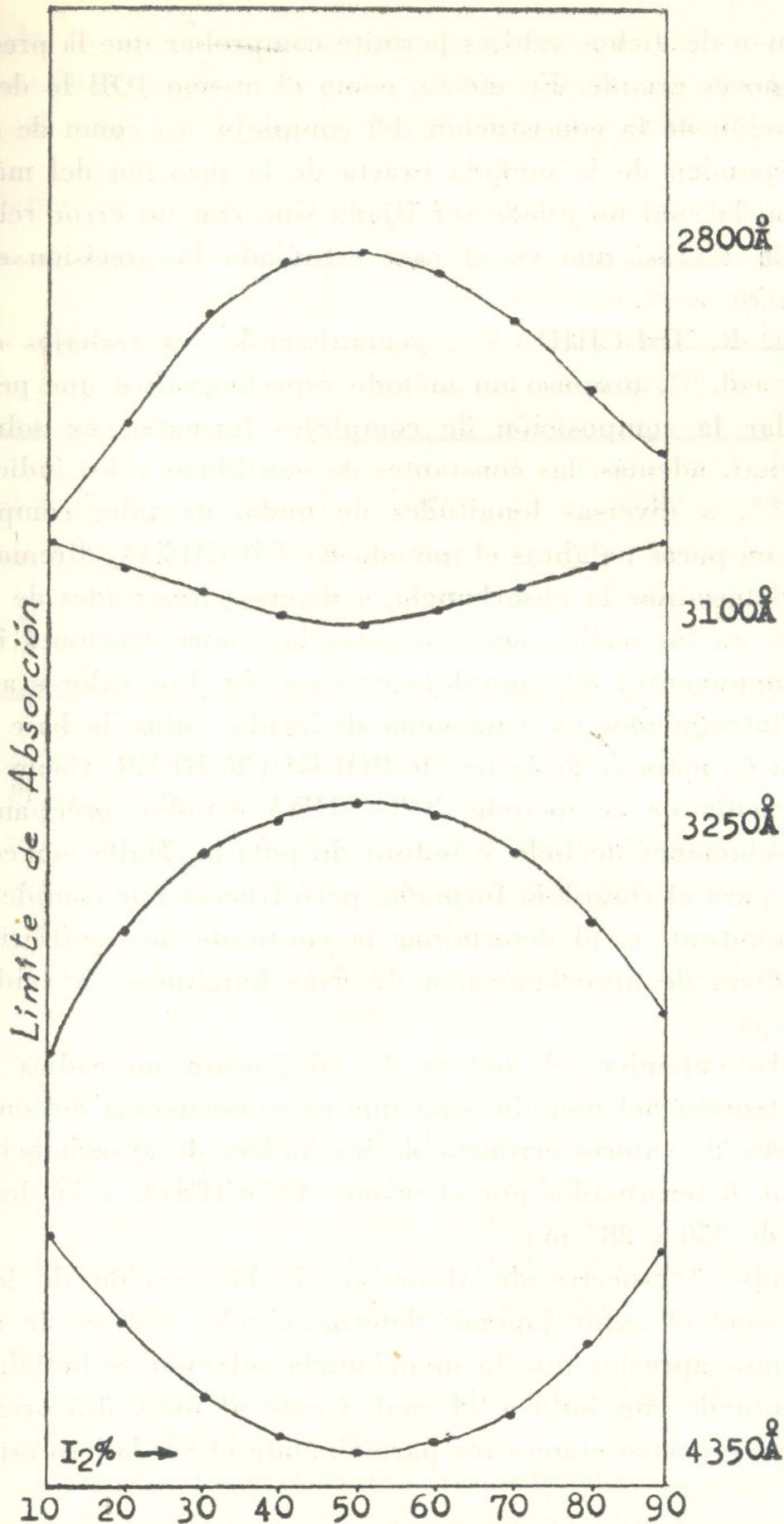


FIGURA I  
 Mezclas I<sub>2</sub>, KI 0.575 x 10<sup>-3</sup>m/l. Espesor 4 cm.

JOB, Ann. de Chim., t. IX, 113 (1928).

Un examen de dichos valores permite comprobar que la precisión del método no es grande. En efecto, como el mismo JOB lo destaca, la determinación de la constitución del complejo, así como de su estabilidad, dependen de la medida exacta de la posición del máximo de una curva, la cual no puede ser fijada sino con un error relativamente grande. Es así que en el caso estudiado la precisión es del orden de un 10 % <sup>(2)</sup>.

En 1934, R. TSUCHIDA <sup>(13)</sup>, generalizando los trabajos de Y. SHIBATA y col. <sup>(3)</sup>, propuso un método espectrográfico que permite no sólo hallar la composición de complejos formados en solución, sino determinar, además, las constantes de equilibrio y los índices de absorbancia \*\*, a diversas longitudes de onda, de tales complejos. Resumiendo en pocas palabras el método de TSUCHIDA, diremos que consiste en determinar la absorbancia, a diversas longitudes de onda, de soluciones en las cuales son conocidas las concentraciones iniciales de los componentes del complejo en cuestión. Los valores así obtenidos son introducidos en ecuaciones deducidas sobre la base de la ley de acción de masas y de la ley de BOUGUER-BEER. Como ejemplo de aplicación de su método, TSUCHIDA estudia, precisamente, mezclas de soluciones de iodo y yoduro de potasio. Halla correcta la fórmula  $KI_3$  para el complejo formado, pero fracasa por completo, en el aspecto cuantitativo, al determinar la constante de equilibrio, así como los índices de absorbancia, a diversas longitudes de onda, de dicho complejo.

A nuestro entender, el motivo de tal fracaso no radica en el fundamento teórico del método, sino que es consecuencia del empleo, para el cálculo, de valores erróneos de los índices de absorbancia molares del iodo, determinados por el mismo TSUCHIDA, a las longitudes de onda de 350 y 287  $m\mu$ .

Analizando el espectro de absorción de la solución de iodo a partir de la cual el autor japonés determinó tales índices de absorbancia, pudimos apreciar que la mencionada solución se hallaba, sin duda, contaminada con yoduro, el cual, frente al iodo, dió origen al triiodión, cuyo espectro enmascaró parcialmente el verdadero espectro

---

\*\* Creemos conveniente destacar que los términos «absorbancia» e «índice de absorbancia» los usaremos en lugar de, respectivamente, «densidad óptica» y «coeficiente de extinción», siguiendo así la nomenclatura aceptada por el Bureau of Standards (14).

del iodo, falseando el cálculo de los índices de absorbancia. De otro modo es difícil explicar los valores exageradamente altos hallados para éstos, tal como puede apreciarse en el cuadro siguiente:

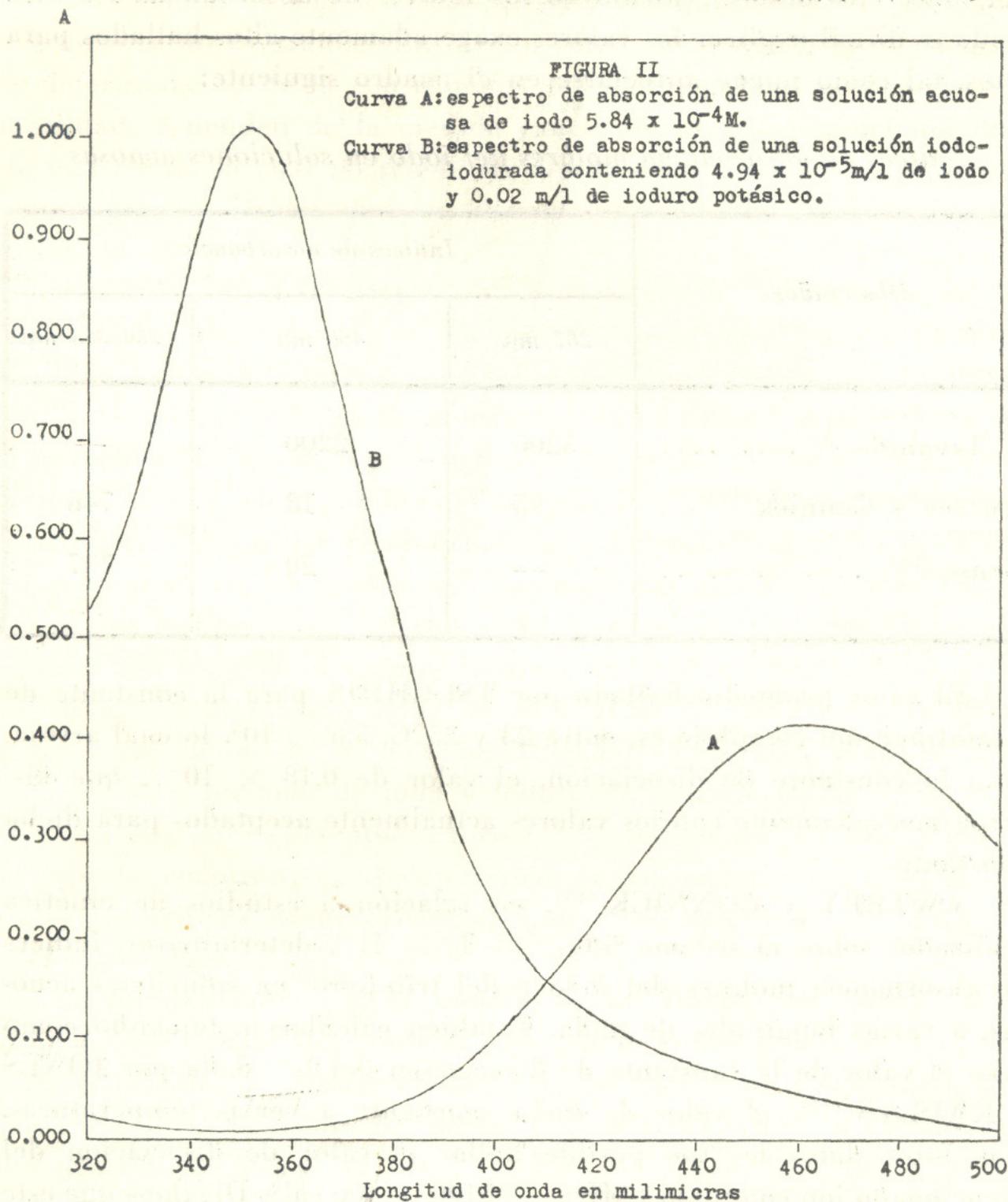
*Índices de absorbancia molares del iodo en soluciones acuosas*

Observador	Índices de absorbancia		
	287 m $\mu$	460 m $\mu$	350-353 m $\mu$
R. Tsuchida <sup>(3)</sup> .....	3200	2200	—
Awtrey y Connick <sup>(15)</sup> ..	95	18	746
Bense <sup>(16)</sup> .....	—	20	737

El valor promedio hallado por TSUCHIDA para la constante de estabilidad del complejo es, entre 23 y 25°C,  $5,6 \times 10^3$ , lo cual arroja, para la constante de disociación, el valor de  $0,18 \times 10^{-3}$ , que discrepa marcadamente con los valores actualmente aceptados para dicha constante.

AWTREY y CONNICK <sup>(15)</sup>, en relación a estudios de cinética realizados sobre el sistema  $S_2O_3^{2-} - I_2 - I_3^-$ , determinaron índices de absorbancia molares del iodo y del triioduro, en soluciones acuosas, a varias longitudes de onda. También calcularon, tomando como base el valor de la constante de disociación del  $I_3^-$  dada por JONES y KAPLAN <sup>(17)</sup>, el valor de dicha constante a varias temperaturas. Con estos datos les fué posible hallar el calor de disociación del mencionado ion complejo ( $\Delta H = -5100 \pm 400$  cal). Digamos que este valor difiere bastante del hallado por JONES y KAPLAN ( $\Delta H = -4300$  cal).

Ya nos hemos referido, al estudiar el trabajo de TSUCHIDA, a los resultados obtenidos por AWTREY y CONNICK en lo que respecta a los índices de absorbancia molares del iodo, en solución acuosa, a las longitudes de onda de 287, 350 y 460 m $\mu$ . En el cuadro de valores que en dicha oportunidad presentamos, puede apreciarse la relativa concordancia entre los resultados de AWTREY y CONNICK y los



nuestros. No sucede lo mismo con el índice de absorbancia molar del triiodión a  $350 m\mu$  (único que nosotros determinamos para dicho complejo). En efecto, los mencionados autores hallan, para dicho índice, el valor 26400, mientras que nuestras experiencias nos condujeron a atribuirle, como se verá más adelante, un valor del orden de 27600. En defensa de nuestro dato podemos argumentar que AWTREY y CONNICK calcularon dicho índice dividiendo la absorbancia, a la

longitud de onda indicada, de una solución acuosa de iodo en presencia de un gran exceso de ioduro, por el producto de la concentración total de iodo por el espesor de la solución absorbente. O sea que aplicaron la expresión general:

$$a = \text{índice de absorbancia del complejo} = \frac{A}{c \cdot l}$$

donde  $A$  = absorbancia;  $l$  = espesor de solución absorbente;  $c$  = concentración molar del complejo. Al sustituir  $c$  por la concentración total de iodo suponen los autores que el exceso de ioduro empleado es suficiente para desplazar totalmente el equilibrio hacia la formación del complejo, lo cual no es del todo correcto. En nuestras experiencias, el valor del índice de absorbancia ha sido hallado, como luego se verá, mediante una extrapolación para una concentración de ioduro infinita, o, lo que es lo mismo, para  $1/[I^-] = 0$ .

Tabulamos a continuación los valores hallados por AWTREY y CONNICK para la constante de disociación del ion triioduro a diferentes temperaturas, tomando como base, según ya dijimos, el valor determinado por JONES y KAPLAN a  $25^\circ\text{C}$ :  $K = 1.40 \times 10^{-3}$ .

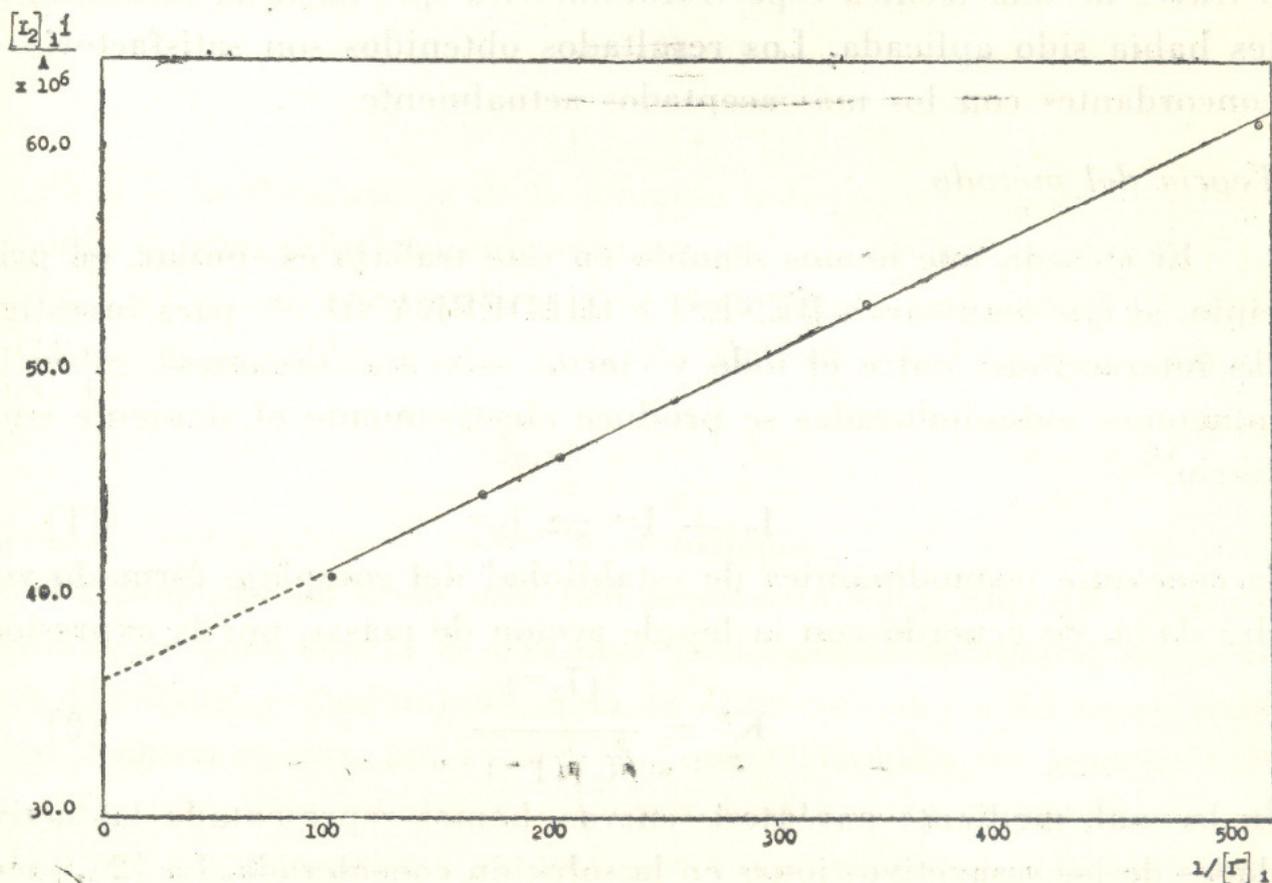


FIGURA III  
Primera serie de experiencias.

$t^{\circ}\text{C}$	$K \times 10^3$
1,0	0,654
16,1	1,10
25,0	(1,40)
33,4	1,75
39,2	2,08

### *Nuestra contribución al estudio espectroscópico*

#### *de las soluciones iodo-ioduradas*

Como habrá podido apreciarse en la rápida revisión que acabamos de hacer, en numerosas oportunidades se aplicaron técnicas espectroscópicas a la investigación de las soluciones iodo-ioduradas. Los resultados obtenidos no siempre fueron concordantes, siendo, en algunos casos, francamente erróneos. Estos hechos nos impulsaron a realizar nuevas series de experiencias en las que estudiamos tales soluciones a través de una técnica espectrofotométrica que hasta el momento no les había sido aplicada. Los resultados obtenidos son satisfactorios y concordantes con los más aceptados actualmente.

#### *Teoría del método*

El método que hemos seguido en este trabajo es similar, en principio, al que emplearon BENESI e HILDEBRAND <sup>(18)</sup> para investigar las interacciones entre el yodo y ciertos solventes orgánicos. Si en las soluciones iodo-ioduradas se produce efectivamente el siguiente equilibrio,



la constante termodinámica de estabilidad del complejo formado vendrá dada, de acuerdo con la ley de acción de masas, por la expresión:

$$K' = \frac{(\text{I}_3^-)}{(\text{I}_2)(\text{I}^-)} \quad [2]$$

en la cual, mediante paréntesis curvos, hemos representado las actividades de los respectivos iones en la solución considerada. La [2] puede también ser formulada en función de las concentraciones molares, re-

presentadas entre paréntesis rectos, y de los coeficientes de actividad, simbolizados por  $\gamma$  :

$$K' = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \cdot \frac{\gamma_{I_3^-}}{\gamma_{I_2} \gamma_{I^-}} \quad [3]$$

Siendo la de iodo una molécula neutra, y tratándose de soluciones diluídas, su coeficiente de actividad puede suponerse igual a la unidad. Por otra parte, siendo el ioduro y el triioduro iones del mismo tipo de valencia, y también en soluciones diluídas, sus coeficientes de actividad pueden suponerse similares, por lo cual, y en una primera aproximación, la [3] puede ser escrita:

$$K' = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \quad [4]$$

Representando por  $[I_2]_i$  y  $[I^-]_i$  las concentraciones iniciales de iodo y de ioduro, tendremos:

$$K' = \frac{[I_3^-]}{\{[I_2]_i - [I_3^-]\} \{[I^-]_i - [I_3^-]\}} \quad [5]$$

Si se cumple la condición  $[I^-]_i \gg [I_3^-]$ , podrá admitirse, sin error apreciable, que:

$$K' = \frac{[I_3^-]}{\{[I_2]_i - [I_3^-]\} [I^-]_i} \quad [6]$$

Si A es la absorbancia de la solución iodo-iodurada a una longitud de onda en que prácticamente sólo absorbe el supuesto ion complejo, y si a es el índice de absorbancia de dicho ion a la longitud de onda en cuestión, es evidente que, si la ley BOUGUER-BEER se cumple,

$$[I_3^-] = \frac{A}{a \cdot l} \quad [7]$$

donde l es el espesor de solución absorbente.

La longitud de onda que hemos elegido para llevar a cabo las medidas de absorbancia es 350 m $\mu$ . Como puede apreciarse en la figura II, a dicha longitud de onda la absorción del iodo es mínima. Si se tiene en cuenta, por otra parte, que trabajamos en presencia de un gran exceso de ioduro, y que, por lo tanto, la concentración de iodo libre es pequeñísima, se justifica que consideremos la absorbancia a 350 m $\mu$  como debida exclusivamente al presunto ion  $I_3^-$ , máxime

si se tiene en cuenta que en esa región espectral el ion ioduro no absorbe radiaciones, haciéndolo recién a longitudes de onda inferiores a 270m $\mu$ . Como se verá luego en la exposición de la técnica seguida, las soluciones estudiadas contenían además ácido perclórico, el cual tampoco absorbe en la región espectral considerada.

Sustituyendo en la [6] la expresión de  $[I_3^-]$  dada por la [7], se tiene:

$$K' = \frac{A/a \cdot l}{([I_2]_i - A/a \cdot l) [I^-]_i} \quad [8]$$

Reordenando la [8]:

$$\frac{[I_2]_i l}{A} = \frac{1/K' a}{[I^-]_i} + \frac{1}{a} \quad [9]$$

La [9] es una ecuación de la forma  $y = mx + b$ , y, si las suposiciones en que nos hemos basado para deducirla son correctas, representando gráficamente  $[I_2]_i l/A$  en función de  $1/[I^-]_i$ , se obtendrá una recta, cuya ordenada en el origen nos dará  $1/a$ . Una vez conocidos  $1/a$  y la pendiente de la recta es fácil calcular  $K'$ . La obtención experimental de dicha recta será, por otra parte, una confirmación de que, en las soluciones iodo-ioduradas se produce un equilibrio del tipo indicado por la ecuación [1].

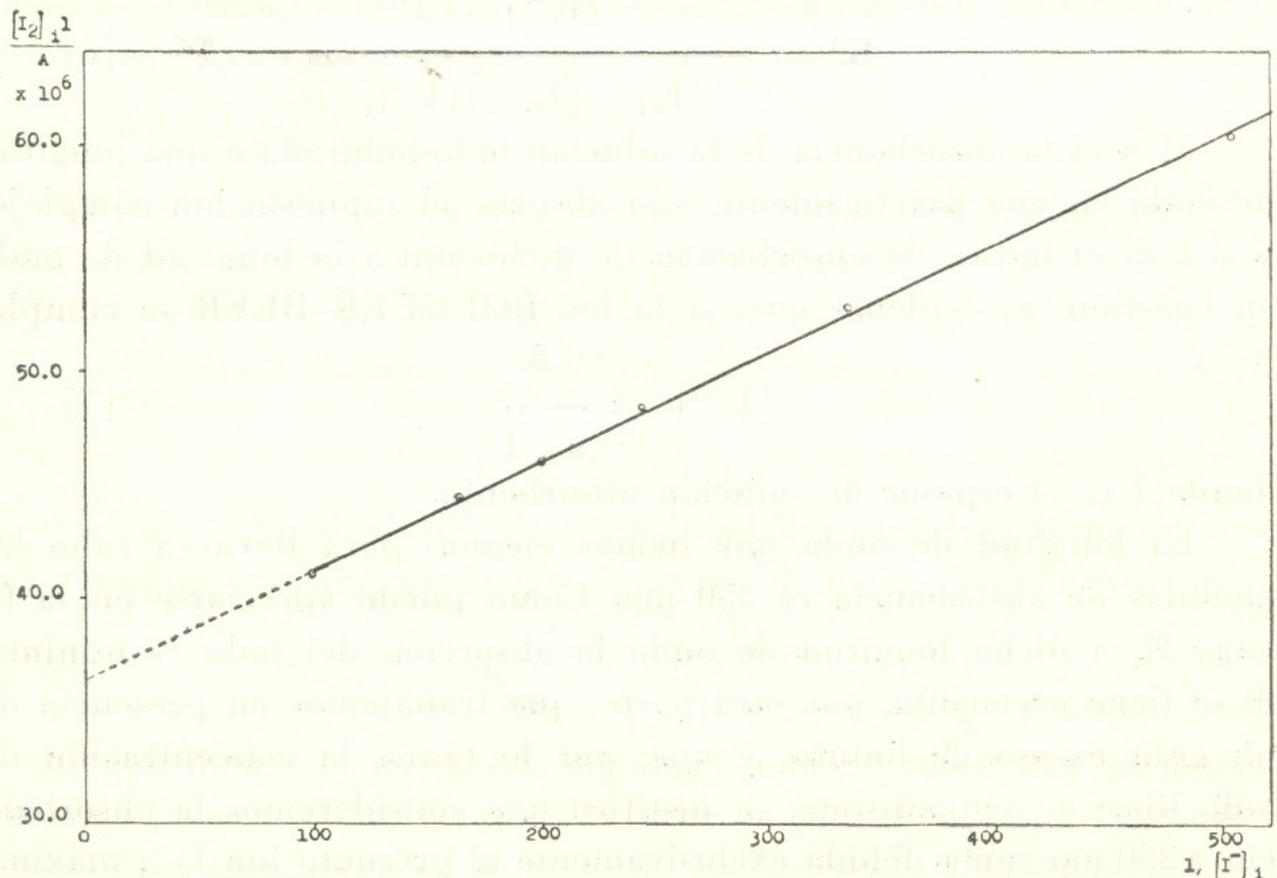


FIGURA IV

Segunda serie de experiencias.

## Parte experimental

a) *Técnica seguida.* — Las tres series de experiencias realizadas consistieron en la medida de la absorbancia, a 350 m $\mu$ , de soluciones (seis en cada serie) que contenían una cantidad fija de iodo y una cantidad variable de ioduro, esta última siempre en exceso frente a la de iodo. Para preparar dichas soluciones se procedió del modo siguiente:

En un matraz aforado de 250 ml, de tapón esmerilado, se colocó una cantidad de solución 0,001 N de iodato potásico equivalente a la cantidad de iodo que debía contener la solución. Se agregó luego la cantidad apropiada de solución 0,05 N de ioduro, se agitó, y se adicionaron 50 ml de agua destilada. Finalmente se agregaron 50 ml de solución de ácido perclórico, se agitó y se enrasó, mezclando bien la solución. Cada muestra, luego de desarrollado el color, se mantuvo cinco minutos en la oscuridad, previamente a la medida espectrofotométrica. Esta se repitió una o dos veces más, a intervalos de dos minutos, para asegurarse la estabilización del color. Las lecturas espectrofotométricas se realizaron a la temperatura ambiente. Las variaciones de ésta fueron, en general, del orden de 0,5°C durante cada serie de medidas. En el cálculo de la concentración de ioduro correspondiente a cada solución se descontó la cantidad de ioduro consumida en la reacción:



b) *Preparación de las soluciones de ioduro potásico, iodato potásico y ácido perclórico.*

Ioduro potásico. — Se empleó ioduro de potasio cristalizado purísimo, USACO, preparado según las normas de la U.S.P. La ausencia total de iodo y de iodato fué controlada mediante la reacción con el engrudo de almidón en medio ácido. En todos los casos, las soluciones de ioduro potásico se prepararon aproximadamente 0,05 N, siendo valoradas, el mismo día de su empleo, con solución tipo de nitrato de plata. En esta valoración se procedió según el método de FAJANS, utilizando eosina como indicador de adsorción, y siguiendo la técnica recomendada por CANO <sup>(19)</sup>.

Iodato potásico. — Se usó siempre un producto de pureza analítica (Mallinckrodt Chemical Works y Merck) que, previamente a la pesada, fué desecado a 150°C hasta peso constante. Las soluciones

de iodato potásico preparadas directamente fueron siempre 0,01 N. Luego, por dilución, se obtuvieron soluciones 0,001 N.

Acido perclórico. — Se empleó ácido perclórico Merck purísimo ( $D = 1,54$ ), diluído a nueve veces su volumen.

c) *Equipo espectrofotométrico empleado.* — Las medidas de absorbancia se llevaron a cabo mediante un espectrofotómetro Beckman, modelo DU, empleando lámpara de tungsteno como fuente de radiaciones y células de cuarzo de 1 cm de espesor.

### Resultados obtenidos

Tabulamos a continuación los datos experimentales correspondientes a las tres series de experiencias realizadas. Las temperaturas indicadas son sólo valores promedio, puesto que las medidas se llevaron a cabo a la temperatura ambiente, que fluctuó ligeramente durante el período que duraron aquéllas.

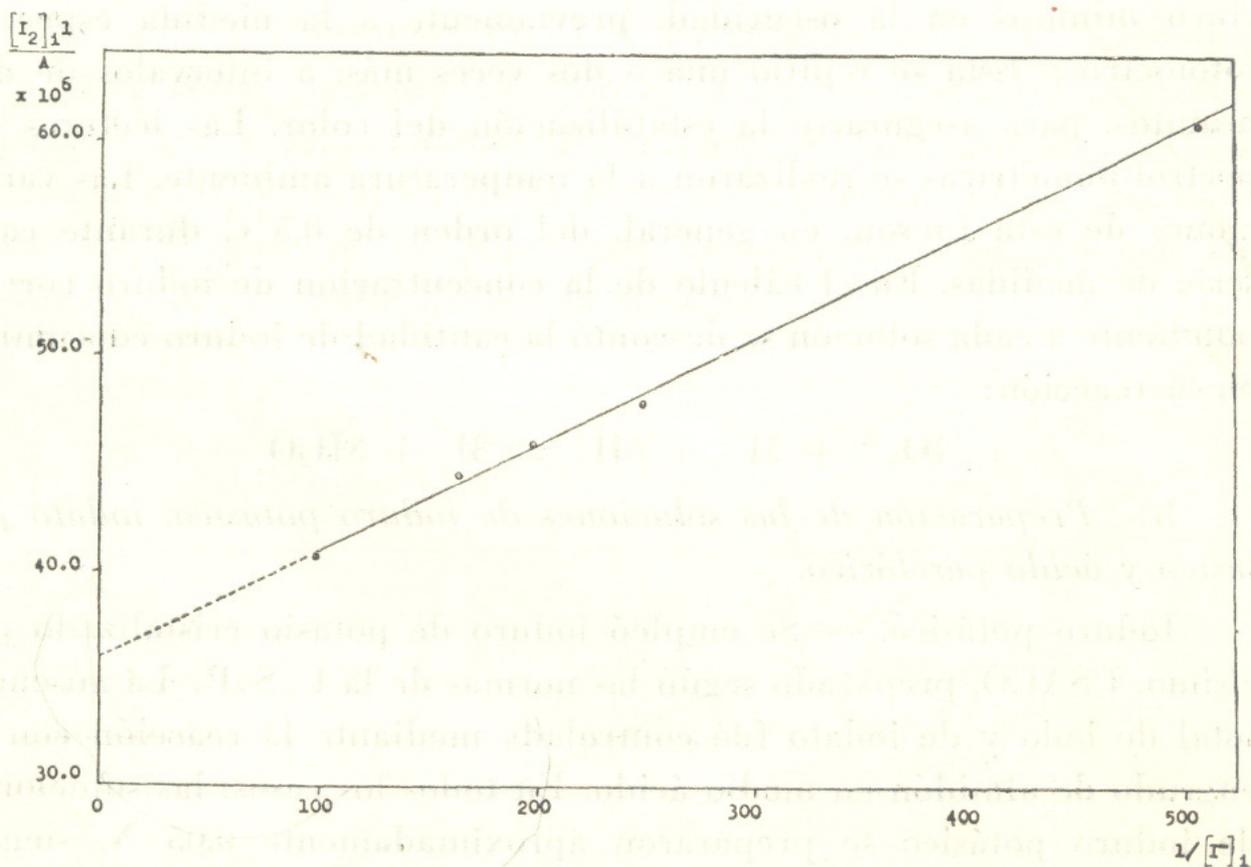


FIGURA V  
Tercera serie de experiencias.

### I — Primera serie de experiencias

Las tomas de solución de  $KIO_3$  0,001 N,  $f = 0,997$ , fueron siempre de 10 ml. Las de solución de KI 0,05 N,  $f = 0,990$ , fueron, respectivamente, de 10, 15, 20, 25, 30 y 50 ml. El volumen final de la solución fué, en todos los casos, de 250 ml.

$t^{\circ}\text{C} = 19,4$ 

Concentración inicial de iodo = 0,00001994 m/l

Solución N.º	Concentración inicial de $\text{I}^-$ $[\text{I}^-]_i$	$\frac{1}{[\text{I}^-]_i}$	$A$ (350 m $\mu$ )	$\frac{[\text{I}_2]_i l}{A}$ $l = 1 \text{ cm}$
1	0,001947 m/l	513,6	0,325	0,00006140
2	0,002937 "	340,5	0,375	0,00005320
3	0,003927 "	254,6	0,407	0,00004900
4	0,004917 "	203,4	0,430	0,00004640
5	0,005907 "	169,3	0,445	0,00004480
6	0,009867 "	101,3	0,486	0,00004100

## II — Segunda serie de experiencias

Se procedió igual que en la primera serie. Las soluciones empleadas fueron, en este caso,  $\text{KIO}_3$  0,001 N,  $f = 0,997$ , y  $\text{KI}$  0,05 N,  $f = 1,008$ ,

 $t^{\circ}\text{C} = 20$ 

Concentración inicial de iodo = 0,00001994 m/l

Solución N.º	Concentración inicial de $\text{I}^-$ $[\text{I}^-]_i$	$\frac{1}{[\text{I}^-]_i}$	$A$ (350 m $\mu$ )	$\frac{[\text{I}_2]_i l}{A}$ $l = 1 \text{ cm}$
1	0,001983 m/l	504,3	0,330	0,00006042
2	0,002991 "	334,3	0,378	0,00005275
3	0,003999 "	250,1	0,411	0,00004852
4	0,005007 "	199,7	0,434	0,00004594
5	0,006015 "	166,3	0,449	0,00004441
6	0,010047 "	99,5	0,486	0,00004103

## III — Tercera serie de experiencias

Se procedió del mismo modo que en los casos anteriores. Las soluciones empleadas fueron:  $\text{KIO}_3$  0,001 N,  $f = 1,038$ , y  $\text{KI}$  0,05 N,  $f = 1,012$ .

$t^{\circ}C = 21,8$ 

Concentración inicial de iodo = 0,00002076 m/l

Solución N.º	Concentración inicial de $I^-$ $[I^-]_i$	$\frac{1}{[I^-]_i}$	$A$ (350 m $\mu$ )	$\frac{[I_2]_i l}{A}$ $l = 1 \text{ cm}$
1	0,001989 m/l	502,8	0,341	0,00006088
2	0,003001 "	333,2	0,388	0,00005351
3	0,004013 "	249,2	0,433	0,00004795
4	0,005024 "	199,0	0,450	0,00004613
5	0,006037 "	165,7	0,465	0,00004465
6	0,010085 "	99,2	0,509	0,00004079

### Discusión de los resultados

La representación gráfica de los valores de  $[I_2]_i l/A$  en función de  $1/[I^-]_i$ , para cada serie de experiencias, puede observarse en las figuras III, IV y V. Constituyen éstas una confirmación de la existencia del equilibrio representado en la ecuación [1]. Las rectas obtenidas responden a la ecuación [9], y el cálculo de las constantes  $1/K'a$  y  $1/a$  se realizó por el método de los mínimos cuadrados. Los resultados de este cálculo los tabulamos a continuación:

Serie de exp.	$t^{\circ}C$	$\frac{1}{a}$ $\times 10^5$	$\frac{1}{K'a}$ $\times 10^5$	$a$ índice de absorbancia del $I_2$ a 350 m $\mu$	$K = 1/K'$ constante de diso- ciación del $I_2$
1. <sup>a</sup>	19,4	3,6341	4,9126	27517	$1,32 \times 10^{-3}$
2. <sup>a</sup>	20,0	3,6412	4,7997	27463	$1,35 \times 10^{-3}$
3. <sup>a</sup>	21,8	3,6107	4,9878	27700	$1,38 \times 10^{-3}$

El valor promedio calculado para el índice de absorbancia del  $I_2$  a 350 m $\mu$  es:

$$a_{350 \text{ m}\mu} = 27560$$

En cuanto a la constante de disociación del ion  $I_3^-$ , podemos asignarle, según los datos del cuadro anterior, un valor, entre 19 y 22°C, del orden de

$$K = 1,35 \times 10^{-3}$$

El valor hallado para K concuerda con los más aceptados para dicha constante, tal como puede apreciarse en el cuadro siguiente:

<i>Autor u obra</i>	<i>K</i>
JOB (5, 8)	$K_{16^\circ\text{C}} = 1,25 \times 10^{-3}$ (promedio de 4 valores)
JONES y KAPLAN (17)	$K_{25^\circ\text{C}} = 1,40 \times 10^{-3}$
GMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE (Ed. 1931)	$K_{25^\circ\text{C}} = 1,38 \times 10^{-3}$ (promedio de 7 valores)
ENCICLOPEDIA MELLOR (Ed. 1922)	$K_{25^\circ\text{C}} = (1,36 \pm 0,05) \times 10^{-3}$

### Sumario

1) Se realiza una revisión de las diversas investigaciones espectroscópicas relativas a las soluciones iodo-ioduradas.

2) Se lleva a cabo un estudio espectrofotométrico de tales soluciones, del cual se deduce:

a) Una nueva evidencia de la existencia del equilibrio:



b) El valor del índice de absorbancia de  $I_3^-$  a 350 m $\mu$ :

$$a_{350 \text{ m}\mu} = 27560$$

c) El valor de la constante de disociación del  $I_3^-$  en el rango de temperaturas comprendido entre 19 y 22°C:

$$K = 1,35 \times 10^{-3}$$

Agradecemos al Subdirector del Instituto de Química, Profesor Juan Rodríguez Réguli, sus valiosas indicaciones.

## Bibliografía

- 1) J. LANZA, Tesis de Doctorado. Montevideo, 1932.
- 2) TINKLER, J. Chem. Soc., 91, 996 (1907).
- 3) Y. SHIBATA, T. INOUE y Y. NAKATSUKA, J. Chem. Soc. Japan., 42, 983 (1921).
- 4) JOB, «Les Méthodes Physiques Appliquées a la Chimie». Paris, 1926.
- 5) JOB, Ann. de Chim., t. IX, 113 (marzo-abril de 1928).
- 6) JOB, Comp. Rend., 180, 928 (1925).
- 7) JOB, Comp. Rend., 182, 1621 (1926).
- 8) JOB, Comp. Rend., 182, 632 (1926).
- 9) JOB, Comp. Rend., 184, 204 (1927).
- 10) JOB, Comp. Rend., 180, 1108 (1925).
- 11) JOB, Comp. Rend., 180, 1932 (1925).
- 12) W. C. VOSBURGH y G. R. COOPER, J. Am. Chem. Soc., 63, 437 (1941).
- 13) R. TSUCHIDA, Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 10, 27 (1935).
- 14) National Bureau of Standards, LC-857.
- 15) A. D. AWTREY y R. E. CONNICK, J. Am. Chem. Soc., 73, 1842 (1951).
- 16) BENSE, Inédito.
- 17) JONES y KAPLAN, J. Am. Chem. Soc. 50, 1845 (1928).
- 18) H. A. BENESI y J. H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1949).
- 19) C. CANO, Ph, N.º 2, 25 (1949).