

Acerca de algunas propiedades del yodo ⁽¹⁾

Por J. LANZA

En esta tercera comunicación, con la que completamos nuestro estudio relativo a la supuesta existencia de iones complejos en las soluciones iodo-ioduradas, hemos de estudiar los puntos siguientes: a) descenso crioscópico; b) conductibilidad eléctrica; c) arrastre por la corriente eléctrica; d) acción del carbón animal; e) poliioduros alcalinos sólidos (cesio, potasio); f) color y espectros de absorción.

Descenso crioscópico

Tampoco en este punto hay acuerdo en los resultados de los diversos investigadores. Paternó y Peratoner observaron que la adición de iodo a una solución de ioduro de potasio no modifica el punto de congelación, lo cual interpretaron en el sentido de una combinación del iodo al ioduro, puesto que, de acuerdo con las leyes tan conocidas de la crioscopía, esto sólo puede ocurrir no habiendo aumento de moléculas en la solución del 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 poliioduros; 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

(1) Ver estos Anales N.º 1, Enero de 1931, y N.º 2, Octubre de 1931.

y Noyes (1) hicieron conocer sus trabajos que los llevaron a la conclusión de que la adición de iodo a las soluciones de ioduros 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 ioduro de potasio y de 0.54 para las de ácido iodhídrico, por mol de iodo 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 .

Parsons (3), estudiando desde el punto de vista crioscópico y de la conductibilidad 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 ioduro de potasio, después con esta misma adicionada de iodo en la proporción de 0.6346 grms. de iodo, en 100 grms. de solución, de modo que quedaba así también prácticamente N/20 para el iodo, después con otra solución conteniendo 2.004 grms. de ioduro en 100 grms. de agua y luego agregando 0.938 grms. de iodo a esta misma cantidad de solución de ioduro.

En el primer caso he obtenido un descenso crioscópico de 0.2 en varias determinaciones, y esto lo mismo con el ioduro solo, que con el ioduro y el iodo, y una determinación de 0.18 para la solución de ioduro; en el segundo, y también en experiencias varias veces repetidas, el descenso fué de 0.43, exactamente igual cuando la solución contenía iodo y ioduro 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

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

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

(3) *Journ. Phys. Chem.*, 11, 659.

a la conclusión de que el número de moles no varía por la adición de iodo, y entonces sería una explicación, por lo menos lógica, del fenómeno, la formación de complejos de fórmula KIn , sea que n represente 3 u otra cifra cualquiera (se ha descrito un polioduro 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 puede 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 producido ninguna variación por la adición de iodo. 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 iodo se ha combinado con el ioduro, porque de haber ocurrido así con todo el iodo 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 iodo, y si bien Osaka justifica esto considerándolo como prueba de que la disociación del complejo KI_3 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 ioduro saturadas a 15° de iodo, pueden llevarnos a conclusiones que un estudio más detenido encuentra después injustificadas; pero en este caso de los descensos crioscópicos, aun variando las concentraciones dentro de límites para los cuales las leyes de la crioscopía 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 (1), el iodo 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 aun 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 iodo 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; aun admitiendo eso, decía, tendremos que a 0°, el agua contendría por litro 0.162 grms. según Jones y Hartmann (2) — 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 (3) han obtenido a temperaturas más altas

(1) Estos « Anales », 36-16, 1931.

(2) » » 36-19, 1931.

(3) » » 36-19, 1931.

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 iodo 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 iodo que debía ser disuelto en el agua y no la totalidad del iodo que contiene la solución iodo-iodurada. He dicho ya en páginas anteriores, y he probado con experiencias diversas, que el iodo y el ioduro son recíprocamente solubles; hemos visto además cómo esto puede interpretarse entonces de acuerdo con el criterio de Parsons, considerando al agua, iodo y ioduro como una mezcla ternaria; entonces, el iodo que no está disuelto en el agua, lo está en el ioduro, y por tanto, podrá influir en el **punto de congelación del ioduro** y no en el de aquélla, y como en las investigaciones que comento es el agua, y no el ioduro, lo que se solidifica, influirá en el punto de congelación el ioduro, que es el que está disuelto en el agua, y que además, no habiéndose combinado con el iodo, 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 iodo hay ascenso y no descenso, del

punto de solidificación, esto significa que el número de moléculas queda incambiado (1).

Conductividad eléctrica

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

Bray y Mc Kay (2), empleando soluciones 0.1/N a 0.001/N, comprueban que la ionización es casi la misma para KI que para KI₃, cuya existencia 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 iodo, 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 triioduro 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 ioduro y solución también N/20 de ioduro y de iodo a la vez, obteniendo los resultados siguientes:

Solución N/20 de ioduro.

Conductividad específica a 25°	0.006732
Conductividad equivalente	134.64

(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.

Solución N/20 a la vez de ioduro y de iodo.

Conductividad específica a 25°	0.006068
Conductividad equivalente	121.36

Se ve por estos resultados que la acción del iodo se traduce en una pequeña disminución de la conductividad, es decir, que confirman los datos de Le Blanc y Noyes, Parsons y Mc Kay y están en desacuerdo 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 triioduro, sin hacer referencia a otros polioduros. 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 polioduros en solución, opino que, comprobada la disminución de la conductividad, y demostrada como ha sido, la solubilidad recíproca del iodo y del ioduro, si una parte de éste se disuelve en el iodo, puede resultar de aquí una menor disociación del ioduro, y por ende, una disminución de la conductividad; ensayos que me propongo realizar demostrarán si variando la concentración en iodo — manteniendo constante la del ioduro — se produce una disminución proporcional a la concentración en iodo, 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 iodo conductor, tanto al estado sólido como al estado líquido y lo mismo como conductor metálico que como electrólito, según resulta de las experiencias de Rabinowitsch (3), si su movilidad es pequeña, tomando como debe tomar parte de la conducción de la corrien-

(1) Loc. cit.

(2) *Journ. Chem. Soc.*, 85, 1305.

(3) *Zetts. Phys. Chem.*, 119, 79.

te, puede disminuir sensiblemente la conductividad, sin que por ello disminuya la disociación del ioduro, 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 iodo, además del trabajo citado de Rabinowitsch, podrían recordarse también los estudios de Plotnikoff (1), quien ha comprobado que el bromo disuelve varios electrólitos, pero que, en general, las soluciones son poco conductoras; no obstante, el ioduro de potasio hace excepción, y si se agrega iodo al bromo, la conductividad aumenta considerablemente, sobre todo cuando la concentración en iodo es grande. El autor cree que se formen poli-bromo-ioduros, pero me parece que comprobado, como lo ha sido por Rabinowitsch, que el iodo se comporta como conductor metálico y como electrólito, es perfectamente lógico admitir que el aumento de conductividad en las soluciones de ioduros en bromo, sea debida al aporte del iodo como conductor, tanto más cuanto que el autor comprueba que la conductividad es tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de iodo agregada.

Dawson y Leslie (2), estudiando la ionización en líquidos no acuosos, encuentran que los poliioduros conducen mucho más que los ioduros simples (algunos hasta 20 y 30 veces más). Creen que los poliioduros, 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 poliioduro formado contiene mayor número de átomos de iodo; pero aquí cabe la misma observación que en el caso anterior, es decir, que siendo el iodo 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 iodo a las soluciones de ioduro de potasio disminuye la conductividad, pero no hay que olvidar que este último hecho tiene lugar en soluciones acuosas en las que el io-

(1) *Zeits. Phys. Chem.*, 116, 111.

(2) *Chem. Soc.*, 99, 1601.

duro 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 Wheler (1) han realizado estudios que les han permitido comprobar que el ioduro de potasio disuelto en iodo 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 poliiodurados, 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 iodo con el ioduro de potasio la han dado Burges y Chapmann (2), al probar que cuando se pasa una corriente eléctrica al través de una solución de ioduro conteniendo iodo, éste emigra al anodo.”

En primer lugar hemos de recordar las comprobaciones de Rabinowitsch, a que hicimos referencia en párrafos anteriores, y de las que resulta que el iodo 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 ioduro, disuelto a su vez en el agua, y ser arrastrado por cataforesis.

Además yo he repetido las experiencias ya conocidas de Lodge y Whethann (3) en condiciones que me llevan a conclusiones muy distintas a las que proponen Burges y Chapmann. He comprobado, en efecto, que en las soluciones iodo-ioduradas el pasaje de la corriente provoca un arrastre de iodo, muy lento, pero muy netamente perceptible, hacia el polo positivo, y confieso que

(1) *Zeits. Phys. Chem.*, 56, 179, 192.

(2) *Journ. Chem. Soc.*, 85, 1305.

(3) *Zeits. f. Elektroch.*, 20, Enero de 1891.

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 iodo, se me ocurrió que podría repetir la experiencia con una solución de bromuro de amonio saturada de iodo y comprobar los resultados con otra de ioduro en iguales condiciones. Como la acción disolvente del bromuro frente al iodo es relativamente pequeña, he tenido que emplear soluciones de gran concentración en bromuro para que la cantidad de iodo presente fuese bastante para permitir claramente la observación del desplazamiento del iodo por la corriente.

He operado con una solución de ioduro de potasio conteniendo 20.77 grms. de ioduro por ciento y 0.4975 grms. de iodo, y he superpuesto a esta solución iodo-iodurada 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 ioduro de la experiencia anterior y conteniendo exactamente la misma cantidad de iodo, 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 ioduro (en dos horas el desnivel fué de 1.8 milímetros, mientras en la solución de ioduro 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 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 ioduro y bromuro tan concentradas: el interés primordial residía en este

caso en poder percibir bien las superficies de separación entre la solución conteniendo el iodo y la superpuesta, de cloruro, y por tanto incolora; para tener un contraste visible necesitaba una concentración en iodo relativamente grande, y si esto es fácil de realizar con los ioduros, 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 hube 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 ioduro de potasio fué de 0.1/N y conteniendo igual cantidad de iodo 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 iodo 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 Chapman, 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_3' y esto lo mismo en soluciones muy concentradas de ioduro que en las muy diluídas, como la 0.1/N utilizada en última experiencia. Así, pues, la prueba del arrastre no justifica tampoco la existencia de iones complejos en las soluciones iodoioduradas, y el transporte del iodo 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 iodoiodurada, 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_3' resultante de su disociación electrolítica, descolorando por el carbón podría ocurrir que parte del ioduro combinado formando el complejo

fuese absorbido por el carbón. Si el resultado de esta experiencia hubiera respondido a esta suposición, ello constituiría un sólido punto de apoyo para los que creen en la existencia de polioduros, 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 iodo y solamente retiene una cantidad de ioduro igual a la que absorbe cuando se trata por el mismo procedimiento una solución de ioduro de potasio de igual concentración.

Las pruebas referidas consistieron en lo siguiente: una solución a la vez N/20 de potasio y de iodo 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 fenolftaleína. 200 c. c. de solución iodo-iodurada fueron tratados con 5 grms. 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 iodo. En el filtrado se dosificó el ioduro, al estado de ioduro de plata, obteniendo una concentración de 7.808 grms. por 1000 c. c., lo que acusa una pérdida de ioduro de 0.4980 grms., equivalente a 0.3807 grms. de ión I'.

Una solución también N/20 de ioduro fué sometida a idéntico tratamiento y en igualdad de condiciones de temperatura y tiempo de contacto, y la dosificación del ioduro 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 ioduro retenida por el carbón en estos casos concuerda con la retenida cuando el ensayo fué realizado con la solución iodo-iodurada.

La prueba así negativa no tiene en realidad ningún valor probatorio, pues es claro que aun admitiendo la existencia de complejos, bien podría explicarse esos resultados con la ley del equilibrio móvil aplicada a un sistema $In' = In-1 + I'$ desplazándose el sistema de izquierda a derecha a medida que el carbón fuese absorbiendo el iodo 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 decoloración completa, por tanto una completa absorción 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 forma un hidrato de bromo que ha sido estudiado por Roozeboon (1) y que para el iodo no existe o por lo menos no ha sido descrito hasta el momento, sea porque el bromo se disuelve realmente en el agua, en tanto que el iodo, como hemos visto, no forma una verdadera solución, lo cierto es que los resultados obtenidos con el bromo y con el iodo, en igualdad de condiciones, no son comparables, y por otra parte, vemos que esta experiencia de la absorción por el carbón animal no nos aporta ningún dato útil para la solución del problema.

Poliioduros 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 (2), acerca de los poliioduros de cesio, y otro de Briggs y Geigle (3), titulado "Iodo y ioduro de potasio", trabajos que he creído debía tomar en cuenta, no obstante el retardo que ello significaba para la presentación de mi 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 (4) y Wells y Wheler (5), los primeros que han descrito ioduros de cesio complejos, admitiendo la existencia de uno de fórmula CsI_3 , y 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

(1) *Rec. de Trav. Chim. des Pays Bas*, 4, 65.

(2) *Journ. Phys. Chem.*, 34, 1951.

(3) *Journ. Phys. Chem.*, 34, 2250.

(4) *Am. Journ. Sci.*, 43, 17.

(5) *Am. Journ. Sci.*, 44, 43.

otros metales alcalinos, entre tri 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 (1), 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 poliioduros.

Rae (2) estudió el supuesto pentaioduro preparado de acuerdo con los datos de Wells y Wheler, y, según sus resultados, se trata de una mezcla de CsI_4 y iodo.

Abbeg y Hamburger (3), con los mismos métodos de Foote, pero usando bencina en vez de agua, han estudiado sistemas ternarios de ioduros 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 , CsI_9 .

Según Briggs, Greenwald y Leonard, sólo habría dos poliioduros sólidos: uno de fórmula CsI_3 y otro de "fórmula empírica", CsI_4 . El poliioduro 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 poliioduros 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 iodo, 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 aun más desconcertantes.

Así, Johnson (4) dice que evaporando solución iodoiodurada 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 .

- (1) *Am. Chem. Journ.*, 29, 203, y 39, 561.
- (2) *Journ. Chem. Soc.*, 107, 1286, y 113, 880.
- (3) *Zeits. Anorg. Chem.*, 50, 403.
- (4) *Journ. Chem., Soc.* 31, 249.

Wells, Wheler y Penfield (1), también dicen haber preparado el compuesto KI_3 sólido, pero ya le asignan un punto de fusión igual a $38^\circ C.$, es decir, $7.^\circ$ 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 (2) 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 (3), niegan la existencia del sólido KI_3 a $25^\circ C.$, basados en el estudio del sistema $KI + I_2 + H_2O$ 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 polioduro estable a 25° y de fórmula KI_7 ; Parsons y sus colaboradores niegan en absoluto la existencia de cualquier polioduro sólido a $25^\circ C.$ Y, por otra parte, Berthelot, que obtuvo también cristales, que primeramente creyó fuesen de KI_3 , pudo comprobar después, **que eran una mezcla de iodo y ioduro**, "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 (4), quienes, aplicando la ecuación de Van t'Hoff para el cálculo del calor de disolución, comprobaron que el bromo y el iodo 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 polioduro de peso molar más elevado.

(1) *Zeits. Anorg. Chem.*, 1, 442.

(2) *Journ Optical Soc. Am.*, 7, 432.

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

(4) *Gas. Chim. Ital.*, 55, 759.

Estos resultados tan contradictorios me han decidido a estudiar el problema también, evaporando soluciones iodo-ioduradas sobre ácido sulfúrico y en condiciones variadas. Mis resultados me llevan a la conclusión de que los pretendidos cristales de triioduro para unos y de otros polioduros para otros, no son sino soluciones sólidas de iodo en ioduro 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 ioduro de potasio y cristales de iodo, se observa, a la temperatura ambiente (20 a 25° C.), que los vapores que el iodo emite, como es sabido, son absorbidos por el ioduro, cuyos cristales se tiñen primero de amarillo, yendo rápidamente en aumento la intensidad del tinte, hasta adquirir color gris negruzco, y penetrando el iodo los cristales, como puede comprobarse rompiéndolos. Y no puede ser simple fenómeno de depósito de iodo porque, aparte de la comprobación de que el iodo se reparte uniformemente en el cristal de ioduro, si se coloca en el mismo recipiente cristales de cloruro de potasio, no se tiñen con el iodo o lo hacen con tinte amarillento apenas perceptible en un espesor relativamente grande de cristales hacinados. Además, cuando la cantidad de iodo disuelto por un cristal de ioduro 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 iodo, absorbe vapor de agua del aire del recipiente y se licúa, formando una solución idéntica a la que ya he descrito (1), 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 iodo y ioduro en presencia, y, como todos los sistemas, busca su máxima estabilidad fijando agua.

Si ahora evaporamos sobre ácido sulfúrico soluciones iodo-ioduradas, de igual concentración en ioduro de potasio y concentraciones variables de iodo, se obtienen cristales, que, según las condiciones en que se

(1) Estos Anales.

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 iodo o en ioduro y según también las condiciones en que se forman los cristales, y la relación entre el ioduro y el iodo 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 ioduro, pero con proporciones de iodo como 1 y 3 nos dan cristales cuya composición, determinada por análisis, nos da la siguiente composición: Sol. N.º 1 (más concentrada): iodo por 100 partes, 21.352; ioduro 78.648. Sol. N.º 2 (1/3 menos concentrada en iodo): iodo por 100 partes, 7.05 y ioduro 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 iodo, conservando, no obstante, la misma relación de 1 a 3 como en los preparados a 20°. Sol. N.º 1: iodo por 100 partes, 65.22; y Sol. N.º 2: iodo por 100 partes, 21.36. La proporción entre el iodo y ioduro en el primer caso nos daría una fórmula vecina a la de un poliioduro KI_4 , y en el segundo una fórmula con un tercio de iodo de la primera, sin corresponder, ni una ni otra, a ningún compuesto definido. Con otra solución con 1 por ciento de iodo y 2 por ciento de ioduro, los cristales obtenidos sobre ácido sulfúrico y a 27 — 26° C., tienen solamente 0.05 por ciento de iodo; en cambio, otros, preparados con una solución formada por 10.00 grms. de iodo y 5.00 grms. de ioduro y 0.958 grms. de agua, que la mezcla iodo-iodurada 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 iodo, sea 214 grms. para un peso molar, KI , de ioduro de potasio; de modo que tampoco corresponden a la fórmula de un triioduro. 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 iodo disuelto en el ioduro, con el cual forma cristales mixtos, como lo prueba el hecho de que cuando es el ioduro el

que predomina, los cristales tienen la forma cúbica y, en cambio, cuando predomina el iodo, son agujas prismáticas, como las que forma el iodo puro cuando se sublima o cristaliza; y el iodo disuelto, decía, tiene en estas soluciones sólidas una presión de vapor que depende de la temperatura, y es por eso que una misma solución iodo-iodurada forma cristales con más o menos iodo, 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 iodo, y una disminución, desde luego, debe tener efecto contrario. Y tenemos así que es posible preparar cristales cuya concentración en iodo varía a voluntad, con sólo variar las condiciones de obtención — concentración en iodo y ioduro, temperatura y presión, — y así se explica la disparidad de resultados obtenidos por los distintos investigadores y aun 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 poliioduros 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 ioduro 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 iodo; por eso la dosificación de éste fué cuidadosa, en tanto que el ioduro 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 iodo, 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 resul-

tado que correspondía a la determinación del ioduro 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 poliioduros 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 iodo 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 iodo y de ioduro, separadamente no producen espectros de absorción en el ultravioleta, pero este espectro aparece si se agrega a la solución acuosa de iodo un ioduro, bromuro o cloruro de potasio, y el autor deduce de ello que debe producirse combinación entre el iodo y los iones halógenos de las sales agregadas.

Job (2), por métodos espectrográficos, llega también a la conclusión de que la solubilidad del bromo, iodo y cloro, aumentada por la adición de bromuros, ioduros 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 iodo se disuelve en muchos disolventes, incluso CCl_4 , CS_2 , $CHCl_3$, $CHBr_3$, dando color violeta o violeta rojizo, parecido al vapor de iodo, y en otros disolventes da color rojo, pardo rojizo o amarillo, dependiendo el color de la naturaleza del disolvente, de la concentración en iodo y de la temperatura.

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

(2) Comunicación a la Soc. Chimique de France, Sec. Lyon, 19 Feb. 1926.

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

Beckmann y sus colaboradores (1) sostienen que en todos los disolventes el peso molar del iodo disuelto corresponde a la fórmula I_2 y que el color pardo de ciertas soluciones es debido a combinaciones del iodo con el disolvente.

Lachmann (2), 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 iodo y el disolvente al combinarse, y que, en cambio, las soluciones violetas se vuelven pardas por enfriamiento.

Hildbrand y Glascock (3), han demostrado, por las medidas del punto de congelación, que hay combinación entre el iodo y muchos disolventes de los que dan soluciones pardas, y que no la hay en muchos de los que dan soluciones violetas.

Kastle (4) observó que el bromo y iodo en solución cambian de color con la temperatura, lo que el autor atribuye a cambios moleculares.

Groh y Szelestey (5), establecen que en el sulfuro de carbono y lo mismo en el tetracloruro, hay moléculas de iodo exatómicas.

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 iodada y sí después de adicionar ioduro. Hemos visto que el iodo 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 ioduro, al disolverse en éste aparezca el espectro, puesto que, en realidad, cambia de medio pasando del agua al ioduro, en el que queda disuelto, y entonces no tiene nada de extraño el cambio de propiedades. He de advertir también que Tinkler obtiene el mismo espectro con la adición de ioduro que con la de bromuro o cloruro de potasio, de

(1) *Zeits. Phys. Chem.*, 5, 76, 17, 107, 58, 543.

(2) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 25, 50.

(3) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 31, 26.

(4) *Am. Journ.*, 23, 50.

(5) *Zeits. Anorgan. Chem.*, 162, 333.

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 resulta que el bromuro de amonio y también el de potasio, aumentan de un modo apreciable la solubilidad del iodo, 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 iodo por litro, y agitada con sulfuro de carbono cede **todo** ese iodo a este disolvente, como lo hace también el agua; es, pues, más que problemático que pueda sostenerse que hay combinación del iodo con el cloruro. No obstante, es posible que el cloruro, como electrólito que es, en presencia del iodo 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 ioduro, 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 electrólitos, producirían el mismo efecto sobre el iodo, 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 iodo presenta en varios disolventes, vemos que mientras Kayser establece que el color depende de la naturaleza del disolvente, pero también de la concentración en iodo 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 iodo 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 Glascock (1), pero en seguida nos encontramos con que el descenso del punto de congelación les demuestra que hay combinaciones de iodo y el disolvente en muchos, pero **no en todos** los que dan soluciones pardas y también que **no hay combinación**

(1) Loc. cit.

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 iodo 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.

Si, en efecto, admitimos que el color violeta de ciertas soluciones corresponde al color igual de los vapores de iodo, 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 iodo 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 del 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 iodo superior a las concentraciones de 1 a 2 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, pueden 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

(1) STARCK y BODENSTEIN.: *Zeits. Elect.*, 16, 961.

parece perfectamente lógica. Se ve entonces cuán fácil es llegar así a la conclusión de que el iodo 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 muy bien ser otra, de acuerdo con 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 iodo, 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 de iodo y ioduro 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 alrededor de 191º.

"2.º Los únicos sólidos estables en contacto con la solución son iodo y ioduro de potasio.

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

(2) *Monatscheft.*, 33, 1081.

“3.º La solubilidad del ioduro de potasio en iodo líquido es casi independiente de la temperatura hasta 190°. Por esta razón las temperaturas 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 iodo y ioduro no son homogéneas; pero ha errado al suponer la existencia de dos soluciones conjugadas. Estas mezclas no homogéneas consisten en ioduro de potasio sólido y solución saturada: esto es difícil de apreciar por la opacidad del sistema.

“5.º La evidencia presentada en este trabajo, junto con la de Parsons y colaboradores, de hace 20 años, hace prácticamente cierto que los poliioduros de potasio, en particular KI_3 , no existen como sólidos estables a más de 25° 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 ioduro de potasio sólido y solución saturada, las que, aunque en el estudio comentado no lo diga, debemos suponer que son saturadas de iodo y de ioduro.

Yo he demostrado en forma concluyente que eso 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 ioduro sólido, entonces la solución estará saturada para el ioduro, pero no para el iodo.

RESUMEN

De los estudios efectuados resultan, perfectamente justificadas a mi juicio, varias cuestiones importantes, a saber:

1.º Que el iodo no se disuelve, en realidad, en el agua pura, presentando caracteres de coloide, y, por lo tanto, en vez de solución acuosa de iodo, debe llamarse

a la suspensión, obtenida de acuerdo con las normas expresadas, "agua iodada".

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

3.º Que no existe solución saturada a la vez de iodo y de ioduro 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 iodo y el ioduro de potasio hay recíproca solubilidad.

5.º Que es posible obtener, en condiciones bien determinadas, soluciones iodo-ioduradas, en las cuales las proporciones entre el iodo y el ioduro 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 iodo-ioduradas, en las que la cantidad de iodo expresada en gramos es superior a la del ioduro de potasio, se precipita iodo 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 iodo sea mayor que la del ioduro, como ya he dicho.

7.º Que, además de los ioduros, que afectan todos la aparente solubilidad del iodo 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 iodo disuelve.

8.º Que para una cantidad dada de ioduro de potasio y a temperatura constante, la cantidad de iodo 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 ioduro sólido el iodo se disuelve, formando cristales mixtos, con cantidades de iodo 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 iodo 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 iodo es menor, y precisamente por eso es que se produce.

10.º Que los pretendidos poliioduros 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 iodo**, y que éste pasa todo al disolvente orgánico si se emplea agua y iodo puros, no teniendo entonces valor alguno el coeficiente dado por Berthelot y Jungfleisch, y, por consiguiente, tampoco pueden ser tomados en cuenta, para la solución del problema relativo a la formación de complejos iodados, el trabajo de Jakowkine y los 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 ioduro, en el cual se disuelve el iodo, 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 ioduro o de ácido iodhídrico, e igualmente sucede con los bromuros, de tal modo que el valor del cociente de las concentraciones en iodo en el sulfuro y la capa acuosa, es inversalmente proporcional a la cantidad de bromuro o ioduro disuelto en el agua.

13.º Que el hecho de que la adición de iodo a una solución de ioduro no modifica el punto de congelación de aquélla, se explica, lógicamente, por cuanto el iodo no se disuelve en el agua, sino en el ioduro, y como la congelación se produce en el agua y no en el ioduro, no hay razón para que el punto de solidificación de aquélla se vea alterado, ya que las leyes de la crioscopía 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 ioduro.

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 ioduro, no habiendo diferencia apreciable en la velocidad de transporte si operamos con igual concentración en iodo, pues ha quedado demostrado que mismo una gran diferencia en la concentración en ioduro no altera la velocidad de transporte del iodo, 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 ioduro, cuando se le agrega iodo, puede ser interpretada, teniendo en cuenta que el ioduro es soluble en el iodo, como prueba de que el ioduro disuelto en el iodo es menos disociado que en el agua. Faltan datos experimentales al respecto, pues, aunque Lewis y Wheler han comprobado que el ioduro disuelto en iodo 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 lo tanto, tienen que haber afectado el valor de la disociación, y, además, no se desprende de sus estudios que hayan tenido en cuenta la conductividad propia del iodo a esas temperaturas, lo que también afectaría los resultados obtenidos.

16.º Que el estudio de Briggs y Geigle del diagrama de Abegg y Hamburger, y Kremann y Schoulz, da la razón a Parsons y colaboradores, respecto a la no existencia de poliioduros sólidos a 25º C., y refuerza mi tesis acerca de la simple solución recíproca del iodo y el ioduro de potasio o de otros ioduros.

Bibliografía

LAVILLA LLORÉNS y DE GREGORIO ROCASOLANO: *Tratado de Química.*

Cuando una obra científica ha alcanzado ya su 5.^a edición, es innecesario que se haga de ella ningún elogio, pues la repetición de la publicación es el mejor de todos cuantos pudieran hacerse. Tal es el caso del "Tratado de Química" publicado por los doctores Lavilla y Rocasolano, y que abarca en un solo tomo, la química inorgánica y la química orgánica.

Yo creo que para juzgar los méritos de una obra de esta naturaleza hay que tener presente, ante todo, el fin que se han propuesto los autores al escribirla, y, en este caso, ese fin está bien claramente expresado en el prólogo, pues en él manifiestan que han ampliado la edición anterior "lo necesario para llegar a exponer, " previa una rigurosa selección y del modo más sencillo " posible, las ideas que en forma de nuevas hipótesis o " de importantes aplicaciones industriales, han sido es- " tablecidas en la época actual". Por otra parte, se ha cuidado de "mantener el carácter elemental, procurando " que sea cada vez más eficaz en el sentido pedagógico, " puesto que está destinada a la enseñanza de la Quí- " mica"; y dentro de estas ideas, yo creo que se ha lo- grado satisfactoriamente el fin propuesto y que para la enseñanza secundaria y preparatoria, dentro de nuestro medio universitario, puede ser indiscutiblemente útil.

Por otra parte, en lo que se relaciona con la impresión, dibujos, gráficas, etc., no deja nada que desear.

En resumen, creemos que el profesorado universitario puede obtener ventajas con el conocimiento de la obra de Lavilla y Rocasolano.

J. L.
