

**S**OBRE UN NUEVO COMPUESTO IODURADO OSMIOSO CUYA PRODUCCIÓN SIRVE PARA INVESTIGAR Y VALORAR EXIGUAS CANTIDADES (MILLONÉSIMAS DE GRAMO) DE OSMIO EN COMBINACIÓN SOLUBLE, *por Eugenio Piñerúa Alvarez.*

El osmio ha sido estudiado por gran número de químicos, entre los cuales debemos mencionar primero á SMITHSON TENNANT, su descubridor (1784), é inmediatamente después en orden cronológico á VAUQUELIN (1814), DULONG (1823), BERZELIUS (1829), Doebereiner (1835), Wöhler (1853), DEVILLE y DEBRAY (1859).

Una importante modificación de los procedimientos empleados durante la primera mitad del siglo pasado para extraer el metal se debe á DEVILLE y DEBRAY en 1876.

CLAUS y JACOBI, desde el año 1845 al 63, publicaron una serie de notabilísimos estudios experimentales, que comprobaron algunos trabajos y rectificaron otros de los más interesantes de Berzelius, acerca de los *compuestos en general del osmio*.

FRITZSCHE y STRUVE han dado á conocer en 1846 sus experiencias acerca del ácido *osmiamico* y los *osmiamatos*, que han sido continuadas el 1892 por JOLY, habiendo realizado también importantes investigaciones acerca de dichos cuerpos DUFET y NORDENSKIOLD.

Á MARTIUS se debe en 1850 el estudio de los *compuestos osmicianurados*.

WOLCOTT GIBBS publicó desde el 1853 al 81 sus trabajos acerca de las *combinaciones osmiamoniacales*.

HUGGINS (1864), THALEN (1868) y GOUY desde 1879 al 80 efectuaron numerosas experiencias espectroscópicas con este metal.

MORAHT y WISCHIN publicaron el 1893 sus trabajos de revisión de los más importantes efectuados hasta entonces acerca del osmio, siendo los suyos más notables los referentes á las *combinaciones halogenadas*.

Finalmente: entre los químicos que han contribuído también al conocimiento, ya muy completo, del osmio y sus compuestos, debemos recordar á MALLETT, BUTTLEROW, BRIZARD, EICHLER, BEHERENS, LECOQ DE BOISBAUDRAN y MEYER y SEUBERT.

Y tampoco debemos olvidar á MAX. SCHULZE, RANVIER y, especialmente, á OT. SULC, HERAEUS, MERCIER, GIBSON y MOUL, que en los últimos años del siglo pasado (1898-900) pu-

blicaron algunas interesantes *aplicaciones de los compuestos de osmio*.

Repitiendo yo durante el curso académico actual, con el fin exclusivamente docente, en la cátedra de análisis química del doctorado en Ciencias, las reacciones más importantes propuestas para la investigación, separación y valoración del osmio, y queriendo determinar de una manera precisa cuáles son las circunstancias mejores ó más favorables para obtener por la acción de reactivos adecuados los productos sucesivos de reducción gradual de peróxido ó tetróxido del osmio  $\text{OsO}_4$  (ácido ósmico comercial) en solución acuosa, he logrado obtener un nuevo compuesto iodurado osmioso hídrico (iodácido), cuya fórmula es  $\text{I}_2\text{Os}_2\text{IH}$ , que tiene, cuando se halla disuelta, *un hermoso color verde esmeralda*.

Este compuesto es tan ávido de oxígeno y poco estable como el ferroso correspondiente ( $\text{I}_2\text{Fe}$ ), pero adquiere grande estabilidad al engendrar los *iodosmitos*, sobre todo hallándose estos en presencia de soluciones salinas concentradas (cloruros de sodio, de calcio, etc.).

El nuevo compuesto iodurado verde de osmio es soluble en el agua, mucho más en el éter sulfúrico anhidro, é insoluble en el benzeno y en el cloroformo.

Reaccionando con los ácidos oxidantes como, por ejemplo, el nítrico, pierde instantáneamente su disolución el color verde y adquiere la misma coloración roja que presenta—después de algún tiempo—cuando se abandona á la acción del aire.

Los nitritos actuando sobre sus disoluciones ácidas originan un precipitado negro de bióxido de osmio hidratado.

Descolora la solución de permanganato potásico y reduce la de cromato acidificadas con ácido sulfúrico.

La reacción productora del nuevo compuesto es de muy fácil ejecución, absolutamente característica y de una sensibilidad tan extraordinaria, que puede servir para la valoración colorimétrica del osmio en cantidades de millonésimas de gramo.

Los cuerpos reaccionantes han sido en las primeras experiencias el ácido clorhídrico puro, concentrado, de 22° Be, el ioduro potásico también puro y la solución acuosa del compuesto ósmico ( $\text{OsO}_4$ ). Después he sustituido, con ventajas positivas, el ácido clorhídrico por el fosfórico siruposo de 1,7 de peso específico.

En la actualidad, debido á la importancia que el peróxido ó

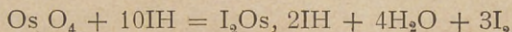
tetróxido de osmio tiene en las investigaciones micrográficas, se encuentra este compuesto muy puro en el comercio de drogas de todos los países, así que ha sido el que he utilizado para mis investigaciones.

Las cantidades de los cuerpos reaccionantes, antedichos han sido las siguientes:

Solución acuosa de ioduro potásico al 1 por 100.....	2 cm <sup>3</sup> .
Acido clorhídrico puro, concentrado, de 22° Be, ó ácido fosfórico siruposo de 1,7 de peso específico...	20 gotas.
Soluciones acuosas de peróxido de osmio (ac. ósmico comercial) al 1 por 100, al 1 por 1.000 ó al 1 por 10.000.....	1 gota.

El modo operatorio consiste en verter con una pipeta en un tubo de ensayo los 2 cm.<sup>3</sup> de la solución de ioduro de potasio, agregar luego las 20 gotas de ac. clorhídrico ó, mejor, del fosfórico, agitar la mezcla y en seguida añadir en frío á la solución acidificada de ioduro—que es incolora—una sola gota ( $\frac{1}{20}$  de cm.<sup>3</sup>) de la solución acuosa de peróxido de osmio, y al cabo de uno ó dos minutos—agitando el líquido—aparece la coloración verde esmeralda del compuesto osmioso.

La reacción se efectúa entre una molécula de OsO<sub>4</sub> y 10 de IH.



Operando con disoluciones del ácido ósmico comercial muy diluidas, conviene añadir una pequeña cantidad de éter sulfúrico anhidro á la de ioduro acidificada con el ácido clorhídrico ó el fosfórico, á fin de que *el ioduro verde de osmio se disuelva en la capa líquida etérea sobrenadante*, consiguiendo de este modo hacer más sensible la reacción por ser menor el volumen del líquido que contiene dicho producto.

Si la solución del peróxido de osmio OsO<sub>4</sub> (ácido ósmico comercial) fuese la empleada generalmente en los laboratorios de micrografía (1 por 100), bastaría una sola gota ( $\frac{1}{20}$  de cm.<sup>3</sup>) para producir un intensa coloración verde en toda la masa del líquido. Si agregásemos éter — que en este caso es innecesario — se apoderaría del compuesto iodurado coloreándose de verde y el resto del líquido parecería incoloro.

Si adicionásemos benceno puro, este líquido adquiriría color rojo grosella, apoderándose del iodo libre producido en la re-

acción, y agitando la mezcla para favorecer la oxidación del compuesto verde osmioso, el color rojo del benzeno aumentaría al paso que fuera disolviendo el iodo que deja libre al oxidarse dicho compuesto.

Empleando una solución ósmica que contenga 0,0005 gr. de  $\text{OsO}_4$  en cada centímetro cúbico, basta sólo una gota ( $\frac{1}{20}$  de centímetro cúbico), que contiene 0,0000205 gr. de dicho compuesto de osmio, para que aparezca en seguida en el éter sobrenadante—cuyo uso conviene en este caso—la *coloración verde esmeralda*.

Si agregamos éter anhidro á la solución de ioduro de potasio acidificada con ácido fosfórico y después una ó dos gotas de la solución acuosa ósmica al 1 por 1.000, que contiene *cinco millonésimas de gramo* (0,000005 gr.) del peróxido, todavía se percibe en la capa etérea líquida *coloración verdosa*.

Resulta, en consecuencia, *que la producción de este compuesto verde de osmio puede servir para demostrar la existencia de treinta y siete diezmillonésimas de osmio metálico*.

He efectuado también esta reacción descolorando, mediante una solución reciente de gas sulfuroso en agua, cuatro ó cinco gotas de un soluto acuoso *saturado de ioduro potásico y iodo*, con el cual se había mezclado antes el compuesto ósmico y el éter, resultando ser éste un excelente procedimiento para producir un ioduro verde de osmio muy estable.

Los cuerpos en presencia son en este caso el *ácido sulfúrico*, el *ioduro potásico en grande exceso*, el *ácido iodhídrico naciente* y el *peróxido de osmio*.

En otras nuevas experiencias he sustituido la solución acuosa de ioduro potásico iodado por la iodhídrica de iodo (ácido iodhídrico alterado por la luz), y al agregar el soluto de gas sulfuroso, hallándose en presencia el compuesto ósmico ( $\text{OsO}_4$ ) he obtenido la *coloración verde*.

En esta reacción se hallaban juntos los *ácidos iodhídrico libre y naciente*, el *ácido sulfúrico* y el *compuesto ósmico* ( $\text{OsO}_4$ ).

Una nueva serie de experiencias he efectuado empleando sólo iodo, gas sulfuroso y el compuesto de osmio.

El modo operatorio más conveniente utilizando dichos cuerpos es el que sigue:

Á 1  $\text{cm}^3$  de solución etérea diluida de iodo se agrega una sola gota de la que tiene el 1 por 100 de anhídrido ósmico ( $\text{OsO}_4$ ), se agita la mezcla, se adiciona después un pequeño ex-

ceso de soluto de gas sulfuroso y en seguida aparece la *capa etérea teñida de verde*. La masa líquida en todas las experiencias tenía olor fuerte sulfuroso.

Los cuerpos en presencia son: el *ácido sulfúrico*, el *iodhídrico naciente* y el *compuesto de osmio*.

Finalmente, he empleado la solución iodhídrica diluída, obtenida mediante la reacción, en presencia del agua, del iodo con el gas sulfhídrico, eliminando el exceso de este último por el calor, y los resultados han sido idénticos ó casi idénticos. Pero debemos advertir que, cuando se utiliza el ácido iodhídrico libre como reactivo, es necesario emplearlo en muy grande exceso y de una sola vez para lograr la producción del *iodácido osmioso de color verde esmeralda*, sin otros cuerpos intermedios amarillos, rojos, pardos ó negros.

Las mezclas generadoras de ácido iodhídrico (ácido naciente) que hemos mencionado son mucho más recomendables, debiendo emplear, por la misma razón antedicha al referirnos al ácido iodhídrico libre, soluciones de ioduro potásico más concentradas que las primeras que me han servido para las citadas experiencias. Y con el fin de lograr la inalterabilidad del compuesto verde osmioso, es preciso, antes de añadir la solución ósmica, saturar dichas soluciones ioduradas acidificadas con el ácido fosfórico, de sales como, por ejemplo, el cloruro potásico, ó, mejor, *el de calcio cristalizado*. Siendo también conveniente, después de haber obtenido la solución verde osmosa, agregar unos fragmentos de carbonato de calcio puro (espato de Islandia) para neutralizar el ácido fosfórico excedente.

El exceso de ioduro potásico conviene para que se produzca el *iodosmito* correspondiente ( $I_2Os, 2IK$ ).

La eliminación mediante unos cristalitos de carbonato de calcio (espato de Islandia) del ácido fosfórico excedente, es necesaria para que éste no actúe sobre la *iodosal osmosa formada*.

La influencia, favorable en este caso, de las soluciones salinas *concentradas* se explica satisfactoriamente con arreglo á la teoría tan conocida de la *ionización*.

De las numerosas experiencias realizadas, que son el fundamento de las anteriores reglas, publicamos á continuación tres de las que me han dado un líquido estable teñido de un hermoso color verde esmeralda, que se hace muy puro sometiendo dicho líquido á la acción del benzeno ( $C_6H_6$ ), para que disuelva todo el iodo libre producido en la reacción:

A	{	Solución de ioduro potásico (IK) al 2 0/0.....	2 cm. <sup>3</sup>
		Acido fosfórico (PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ) medicinal.....	60 gotas.
		Solución saturada de cloruro de calcio cristalizado (Cl <sub>2</sub> Ca, 6H <sub>2</sub> O) ..	2 cm. <sup>3</sup>
		Solución ósmica (Os O <sub>4</sub> ) al 1 0/0.....	1 gota.
B	{	Solución de ioduro potásico (IK) al 20 0/0... ..	2 cm. <sup>3</sup>
		Acido fosfórico (PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ) .....	1 cm. <sup>3</sup>
		Solución saturada de cloruro cálcico cristalizado Cl <sub>2</sub> Ca, 6H <sub>2</sub> O).....	2 cm. <sup>3</sup>
		Solución ósmica (Os O <sub>4</sub> ) al 1 0/0.....	1/20 cm. <sup>3</sup>
C	{	Solución de ioduro potásico (IK) al 20 0/0.....	2 cm. <sup>3</sup>
		Acido fosfórico (PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ).....	2 cm. <sup>3</sup>
		Solución saturada de cloruro de calcio cristalizado (Cl <sub>2</sub> Ca, 6H <sub>2</sub> O).....	3 cm. <sup>3</sup>
		Solución ósmica (Os O <sub>4</sub> ) al 1 0/0..	1/10 cm. <sup>3</sup>

En vez de agregar la solución saturada de cloruro de calcio á las de ioduro potásico acidificadas con el fosfórico, es mejor añadir dicho cloruro en el estado sólido hasta saturarlas, esperando antes dos ó tres minutos para que reaccionen el cloruro y el ácido. Después se agrega la solución ósmica y, por fin, los cristales de espato de Islandia. Lavando el producto con el benceno resulta de un color verde muy puro.

De los anteriores estudios resulta en conclusión que, no sólo el ácido iodhídrico naciente es un buen reactivo cualitativo y cuantitativo de los compuestos de osmio, sino que éstos, especialmente el peróxido, lo son también de los ioduros, aún estando en presencia de cloruros y bromuros.

(Laboratorio de Química general y Análisis de la Universidad Central.)

## INVESTIGACIONES ACERCA DE LA FOSFORESCENCIA DEL SULFURO DE BARIO, por José Rodríguez Mourelo.

### INTRODUCCIÓN

Formaron el objeto de anteriores estudios las condiciones particulares de generación y los diferentes métodos de que me he servido para obtener los sulfuros de bario dotados de la propiedad de absorber luz y emitirla luego en la obscuridad con ciertos caracteres, cuyo pormenor dejo bien establecido. Ahora corresponde exponer nueva serie de experimentos relativos á la fosforescencia del propio sulfuro en sí misma, luego que tal fenómeno ha sido producido en las circunstancias que fueron ya