

INDICE DE REFRACCIÓN DE ALGUNAS DISOLUCIONES ACUOSAS, por Ignacio González Martí.

El conocimiento del índice de refracción de los líquidos y de las relaciones que le ligan á su composición ó su densidad, ha sido objeto de preferente atención por parte de notables investigadores, á causa del interés que presenta, no sólo como dato de la característica de los cuerpos, sino también por enlazarse íntimamente con consideraciones teóricas relativas á la causa que produce la luz. Las hipótesis modernas referentes á la constitución de las disoluciones conceden nuevo interés á un estudio que ya le tenía aun dentro del campo de ciertas y determinadas aplicaciones, por cuya razón han sido muchas las investigaciones que acerca de él se han efectuado, y no es de extrañar que al frente de ellas figuren nombres tan ilustres como los de Jamin, Wüllner, Dale, Gladstone, Lorentz, Bender, Dikken y otros.

Pudiera parecer que, cultivado el campo por tan eminentes físicos, nada quedara que hacer en él y que se hubiese dicho la última palabra acerca de estas cuestiones; no es así, sin embargo, pues quedan en pie muchas dudas que sólo pueden resolverse con nuevos datos experimentales. En primer término está la que se refiere á la fórmula que debe representar el poder refringente específico, cuya constancia se admite á consecuencia de consideraciones teóricas: la hipótesis de la emisión conduce á la expresión $\frac{n^2 - 1}{d}$ (n , índice de refracción; d , densidad) que sirvió de base á Biot y Arago por una parte, y á Dulong por otra, para determinar el valor de n en los gases, y que además ha sido comprobada por Jamin en sus estudios sobre la compresibilidad del agua; pero las investigaciones de Gladstone y Dale (Phil. Trans. 1858 y 1863) obligaron, á sustituirla, primero por $\frac{n - 1}{d}$ y después por $\frac{A - 1}{d}$, donde A es el término constante de la serie de Cauchy $\left(n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \right)$ y representa el índice de refracción correspondiente á ondas de longitud infinita: por último, los hermanos Lorentz (Wied. Ann. T. IX y XI), fundándose en consideraciones deducidas de la teoría electro-mag-

nética de la luz, han definido el poder citado por la fórmula la $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$.

Abierta la discusión para determinar cuál de las expresiones resulta más exacta, después de diversos estudios aún no se ha llegado á un acuerdo, si bien la mayoría de los físicos acepta la de Gladstone y Dale, sobre todo en lo que se refiere á las mezclas de líquidos orgánicos.

Á más de lo dicho, hay que tener en cuenta el carácter aditivo que se asigna al poder en cuestión, según el cual, el producto $R \cdot D$ del poder refringente R de una mezcla de líquidos, por su densidad D , es igual á la suma de los productos $r \cdot d$, $r' \cdot d'$, $r'' \cdot d'' \dots$ correspondientes á cada cuerpo aisladamente, de manera que se tiene

$$R \cdot D = r \cdot d + r' \cdot d' + r'' \cdot d'' + \dots (1).$$

($d, d', d'' \dots$ representan las densidades que en la mezcla corresponden á cada uno de los cuerpos mezclados, y $r, r', r'' \dots$ sus poderes refringentes respectivos.)

Ahora bien, si se representa por V el volumen total de la mezcla, por $v, v', v'' \dots$ los de los cuerpos mezclados, y por $e, e', e'' \dots$ las densidades de cada uno en estado de pureza, los valores de $d, d', d'' \dots$ se determinan por las igualdades

$$d = e \frac{v}{V}; d' = e' \frac{v'}{V}; d'' = e'' \frac{v''}{V} \dots$$

que substituidas en (1), dan:

$$RD = r e \frac{v}{V} + r' e' \frac{v'}{V} + r'' e'' \frac{v''}{V} + \dots$$

ó también

$$R \cdot D \cdot V = r \cdot e \cdot v + r' \cdot e' \cdot v' + r'' \cdot e'' \cdot v'' + \dots$$

y como $DV = P; ev = p; e'v' = p'; e''v'' = p'' \dots$ en que $P, p, p', p'' \dots$ son los pesos de la mezcla y de los cuerpos mezclados, tendremos finalmente

$$RP = r p + r' p' + r'' p'' + \dots$$

Esta fórmula tiene excepcional importancia, porque en ella se fundan las aplicaciones del índice de refracción á la análisis química cuantitativa é interesa mucho comprobar su exactitud, como lo han efectuado Landolt (Poggend. Ann. T. CXXXIII) en mezclas binarias de los alcoholes etílico, metílico y amílico, y

de los ácidos acético y butírico, y Wüllner (Lehr. der Experimentalphysic. T. II, pág. 187), operando sobre alcohol y glicerina mezclados en diversas proporciones.

Desde el punto de vista, ya más especial, de las disoluciones acuosas, la cuestión ha sido estudiada por diversos experimentadores, entre los que podemos citar los siguientes: Börner (Wüllner, Lehr. der Experimentalphysic. T. II, p. 187), Beer y Kremers (Pogg. Ann. T. CI), Damien (Ann. Scien. de l'Ecole Nor. Super.-2.^a série. T. X, p. 233—1881), Bender (Wied. Ann. T. XXXIX, p. 90—1890), Dijken (Zeist. f. phy. Che. T. XXIV, p. 81—1897), etc., etc. La mayor parte de ellos ha operado sobre disoluciones más concentradas que la llamada normal por los químicos (molécula-gramo por litro, ya de agua, ya de disolución) y determinado un corto número de índices para cada cuerpo, y por lo tanto de puntos para la curva que ha de representar la variación de dicho índice con la concentración.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, y que en estos asuntos nunca sobran investigaciones experimentales, el autor de esta nota ha creído conveniente estudiar la variación del índice de refracción de algunas disoluciones acuosas en proporción menor que la normal, con objeto, no sólo de aportar nuevos datos á las cuestiones anteriores, sino también con el de ver si en la gráfica correspondiente se observa alguna anomalía que esté relacionada con la disociación electrolítica que se produce en las soluciones muy diluidas de los electrólitos. Para ello se han efectuado los estudios de tres sales, y de una substancia orgánica neutra, la cual no presenta los caracteres de éstos, con arreglo al siguiente:

PLAN DE EXPERIENCIAS.—Elegidas como sales el cloruro, bromuro y ioduro potásicos, y como cuerpo neutro no electrólito la sacarosa, se ha operado sobre los cuatro preparados en las mejores condiciones de pureza que nos ha sido posible obtener, y cuidadosamente desecados, primero en la estufa á 100° c., y después, hasta completo enfriamiento, en el vacío seco. Con ellos se han preparado disoluciones que contenían, una molécula-gramo por litro de disolución, á la temperatura de 20° c., para las tres sales alcalinas, y media molécula-gramo, también por litro, para la sacarosa, á causa de su elevado peso molecular.

Determinado el índice de refracción de las que podemos llamar disoluciones tipos, se diluyeron en proporción siempre conocida, y en cada uno de los líquidos obtenidos se volvió á de-

terminar el índice para obtener una serie de puntos con los que se trazan los gráficos que permiten estudiar las variaciones producidas por la dilución. Además, cada índice se ha medido para las radiaciones $H\alpha$ ($\lambda=656 \mu$ mm.) y $H\beta$ ($\lambda=486 \mu$ mm.)⁽¹⁾, del espectro eléctrico del hidrógeno, no habiendo determinado también el de $H\gamma$ por ser muy pequeño el poder dispersivo de los cuerpos estudiados y no distinguirse esta raya con la suficiente claridad.

Adoptado el anterior plan de experiencias, y para seguirle con la mayor exactitud posible, se han verificado las operaciones en la forma que á continuación detallamos.

PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES.—De cada una de las disoluciones primitivas, se han preparado 80 cc. que, á la temperatura de 20° c., contenían respectivamente:

5,96 gramos de cloruro potásico (1 mol.-gr. por litro de disolución).

9,52 id. de bromuro id. (id. por id. de id.).

12,28 id. de ioduro id. (id. por id. de id.).

13,68 id. de sacarosa (1½ id. por id. de id.).

Para efectuar las diluciones sucesivas, se medía en una bureta un volumen determinado de la disolución acabada de estudiar y se añadía otro de agua destilada, medido con la misma bureta, y á ser posible entre las mismas divisiones en que se midió el anterior, con objeto de evitar los errores de graduación del instrumento. Este procedimiento se ha seguido después de asegurarse que no se producía cambio alguno de volumen durante las diluciones sucesivas.

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.—Se verificó con la balanza de Mohr, teniendo en cuenta que da resultados muy aceptables cuando se determina previamente su constante á la temperatura á que se opera y se introduce la corrección oportuna

(1) En la designación de las longitudes de onda parece existir diferencia entre la notación empleada por nosotros (μ mm.) y la consignada en los libros franceses ($\mu\mu$); pero esta diferencia desaparece teniendo en cuenta las que existen entre los modos de designar los múltiplos de 10 en los dos idiomas: los franceses llaman *billón* al número 1.000.000.000, que nosotros denominamos *mil millones*, y como extienden esta forma de expresión á los submúltiplos, resulta que las designaciones $\mu\mu$ de los franceses y μ mm. en castellano, son idénticas, pues ambas representan 0,00000001 mm. ó 1 m. $\times 10^{-9}$.

en los números observados directamente. Además, las condiciones del local en que se han verificado estos trabajos eran tales, que la variación de temperatura ha sido muy pequeña durante el curso de las determinaciones (á lo más 1°), lo que evita tenerla en cuenta, pues sus cambios influirán muy poco en los resultados.

DETERMINACIÓN DE LOS ÍNDICES DE REFRACCIÓN.—Siendo esta medida la más importante en el presente trabajo, se puso en ella el mayor cuidado posible, practicando el método elegido con todas las precauciones que la experiencia aconseja.

No existiendo en nuestro poder ningún refractómetro interferencial, y no disponiendo tampoco de medios para adquirirle, quedaba descartado este método, debiendo limitarse la elección á los de reflexión total ó de desviación mínima, decidiéndonos por el último por su mayor exactitud, al menos con el material disponible.

Elegido dicho método, se puso en práctica con un goniómetro modelo de Babinet, construído por la casa Fuess, cuyo limbo, dividido en medios grados, permite apreciar directamente con gran exactitud, el minuto mediante dos nonius á 180° uno de otro, y el medio minuto por aproximación. Como prisma destinado á contener el líquido, se empleó uno del mismo constructor, de vidrio negro, provisto de su correspondiente termómetro y cuyas caras laterales están formadas por láminas transparentes, también de vidrio, y perfectamente plano-paralelas; el cierre se efectúa por adherencia, asegurándole con un delgado anillo de goma. Como prueba de las excelentes condiciones de este prisma, haremos notar que las divergencias entre los valores máximo y mínimo del ángulo refringente, durante la larga serie de medidas que se han efectuado, no han pasado de 2 minutos. Por último, el foco de luz empleado ha sido un tubo de Geissler que contenía hidrógeno y se excitaba por medio de una bobina de inducción.

Con el material anterior se ha seguido el procedimiento de Newton, determinando en cada disolución el ángulo del prisma y la desviación mínima correspondiente, para aplicar después la conocida formula

$$n = \frac{\text{sen } \frac{1}{2} (A + D)}{\text{sen } \frac{1}{2} A}$$

en la que n es el índice que se busca, A el ángulo refringente del prisma y D la desviación mínima.

Para apreciar el grado de exactitud que puede alcanzarse en las determinaciones efectuadas por este medio, diferenciaremos la fórmula anterior, lo que da

$$dn = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos \frac{1}{2} (A + D)}{\sin \frac{1}{2} A} (dA + dD) - \frac{\sin \frac{1}{2} (A + D)}{\left[\sin \frac{1}{2} A \operatorname{tg} \frac{1}{2} A \right]} dA \right]$$

Pasando ahora á incrementos finitos, dando á A el valor medio de $60^{\circ} 4'$, á D los máximo y mínimo encontrados en el curso de nuestro trabajo ($25^{\circ} 53'$ y $23^{\circ} 32'$, respectivamente) y siendo los incrementos de A y D de $1'$, se tendrá para incremento de n :

$$\text{para } D = 25^{\circ} 23' \dots \pm 0,0000825$$

$$\text{para } D = 23^{\circ} 32' \dots \pm 0,000098$$

De los números anteriores se deduce que los índices medidos se conocerán con un error menor de 0,0001 y, por lo tanto, con cuatro cifras decimales exactas, puesto que el error experimental en la medida de A y D era menor que $1'$.

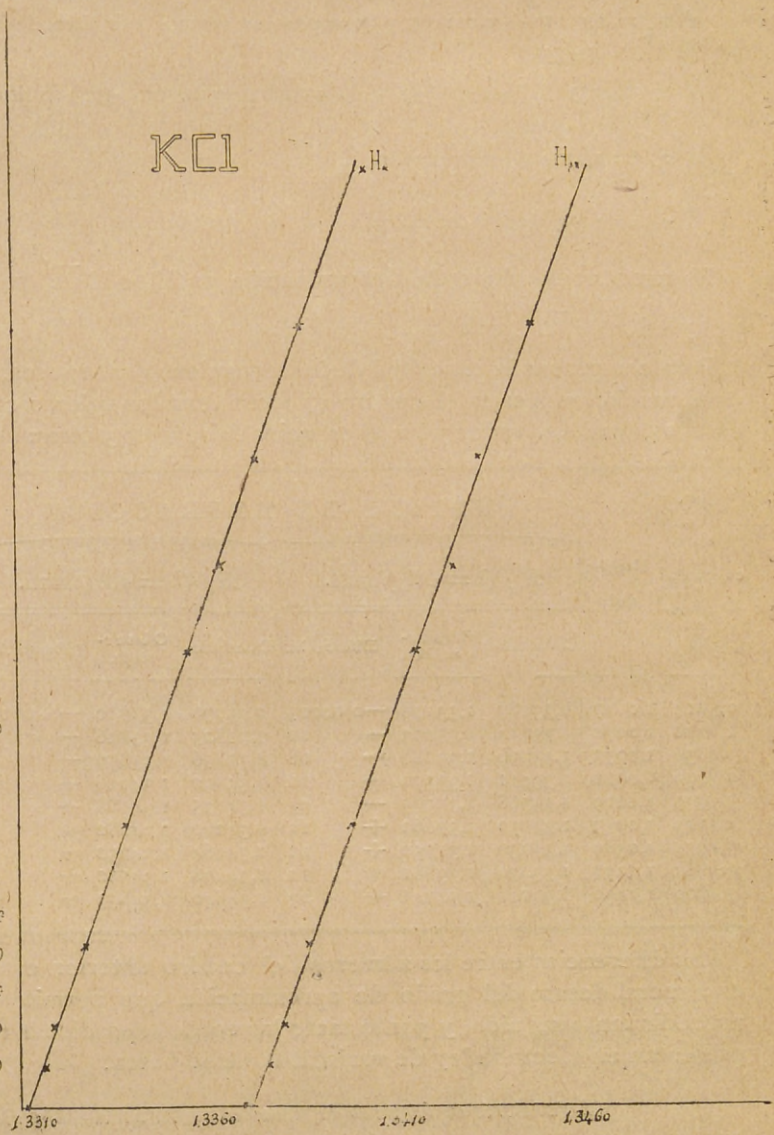
Por último, con objeto de tener mayor seguridad en las determinaciones, cada índice se ha medido dos veces, siempre que el error de lectura en ambas no excediese de medio minuto, y en otro caso se repetía la determinación hasta tener resultados que cumpliesen con esa condición.

REPRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS.—Con los datos obtenidos en cada serie de disoluciones de un mismo cuerpo, se han trazado los gráficos correspondientes, empleando papel cuadrículado al milímetro, y tomando como ordenadas las concentraciones expresadas en moléculas—gramo por litro de disolución, y como abscisas los índices de refracción; marcados los puntos en la cuadrícula, se ha trazado la línea que representa la ley de manera que se eliminen en cuanto se pueda los errores personales, para lo cual se procura que aquélla pase por el mayor número posible de puntos, y los restantes se distribuyan igualmente á uno y otro lado. Después se ha determinado la ecuación de la curva por el método de mínimos cuadrados, así como el error medio de cada uno de los índices. Por este medio se han obtenido los resultados siguientes:

CLORURO POTÁSICO.—El gráfico adjunto correspondiente á la temperatura de 19°C , se ha trazado de manera que cada milímetro represente 0,004 de mol.-gr. por litro en las ordenadas, y 0,001 del índice de refracción en las abscisas; por él se ve a

KCl

1.000
0.800
0.600
0.400
0.200
0.160
0.120
0.080
0.040



priori que la línea que simboliza la ley de variación es recta. Calculadas las ecuaciones correspondientes á H_α y H_β son:

$$H_\alpha \left\{ \begin{array}{l} n_\alpha = 1,33150 + 0,001167. p \text{ (} p = \text{peso en gramos por litro de di} \\ \text{solución.)} \\ n_\alpha = 1,33150 + 0,008693. p' \text{ (} p' = \text{número de mol.-gr. por litro.)} \end{array} \right.$$

$$H_\beta \left\{ \begin{array}{l} n_\beta = 1,33740 + 0,001207. p \\ n_\beta = 1,33740 + 0,008992. p' \end{array} \right.$$

El error medio de cada determinación es 12×10^{-5} para n_α , y 16×10^{-5} para n_β .

Para comprobar la exactitud de las ecuaciones anteriores, á continuación se inserta el cuadro que contiene los valores calculados, los observados y las diferencias entre unos y otros:

PESO de sal en 100 cc. de disolu- ción.	Densi- dad.	ÍNDICES DE REFRACCIÓN					
		H_α ($\lambda = 656 \mu$ mm.)			H_β ($\lambda = 486 \mu$ mm.)		
		Calculado.	Obser- vado.	Diferencia.	Calculado.	Obser- vado.	Diferencias.
0,3214	1,0017	1,33187	1,33178	-0,00009	1,33776	1,33770	-0,00006
0,6428	1,0030	1,33214	1,33203	- 11	1,33823	1,33816	- 07
1,2856	1,0073	1,33296	1,33288	- 08	1,33896	1,33877	- 19
2,2499	1,0120	1,33411	1,33390	- 21	1,34012	1,34016	+ 04
3,5999	1,0219	1,33568	1,33565	- 03	1,34175	1,34188	+ 13
4,3113	1,0257	1,33650	1,33662	+ 12	1,34260	1,34282	+ 22
5,1735	1,0309	1,33750	1,33752	+ 02	1,34364	1,34352	- 12
6,2083	1,0377	1,33870	1,33881	+ 11	1,34478	1,34502	+ 24
7,4500	1,0450	1,34014	1,34041	+ 27	1,34640	1,34633	- 07

Las diferencias entre los números del cuadro anterior están en general dentro del grado de aproximación que permite el procedimiento seguido, y por lo tanto las ecuaciones dichas representan en efecto la ley de variación que se busca.

(Laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias.—Madrid.)