

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la refractometría de las soluciones salinas

Blanc, Lucrecia M.

1915

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Blanc, Lucrecia M.. (1915). Contribución al estudio de la refractometría de las soluciones salinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0105_Blanc.pdf

Cita tipo Chicago:

Blanc, Lucrecia M.. "Contribución al estudio de la refractometría de las soluciones salinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1915.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0105_Blanc.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad Nacional de Buenos Aires - Facultad de Ciencias
exactas, físicas y naturales.

Contribucion al estudio de la refractometria de las soluciones
salinas

T E S I S

presentada para optar al grado de Doctor en Quimica

por

LUCRECIA M BRANCO

1111 1111 1111

1111 1111 1111

Padrino de Jesús

Ing: JOSÉ A. MOLINA . -

Señores Consejeros:

Señores profesores:

Al someter á vuestro elevado criterio el presente trabajo, como prueba final exigida por el Reglamento Universitario, espero lo juzgaréis con benevolencia, teniendo en cuenta la falta de experiencia que acompaña, al que por primera vez ejecuta una labor de esta índole.-

Permitidme en esta ocasión, recordar con el mismo respetuoso sentimiento á todos aquellos que con sus lecciones y ejemplo hicieron fortificar mi amor al estudio; es la sincera expresión de un homenaje de gratitud que los discípulos deben á sus maestros.-

Al Ingeniero Sr. José A. Medina mi profundo agradecimiento por el alto honor que me dispensa acompañándome en este acto.-

Muy agradecida igualmente á mis condiscípulos por las atenciones que de ellos he recibido.-

I N T R O D U C C I O N

He dividido el estudio del presente trabajo en dos partes: la primera comprende la parte general que según el plan presentado corresponde á la refractometría-consideraciones generales. Estudio sintético de los métodos empleados.

Reseña de estudios efectuados con cuerpos simples y con soluciones, conclusiones que se han obtenido.

La segunda parte encierra una serie de experiencias efectuadas con sales de Fe⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺ y Mn⁺⁺ y mezclas de dichas sales.

Llego por último á las conclusiones que me ha sugerido el estudio anterior.

2 3 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

REFRACTOMETRÍA

Consideraciones Generales.

La desviación que experimentan los rayos luminosos cuando pasan oblicuamente de un medio á otro, se denomina refracción.

Si levantamos una normal al punto de incidencia del rayo, designaremos ángulo de incidencia, aquel que forma el rayo con la normal en el primer medio, el que forma con la normal en el 2º medio, es el ángulo de refracción. Según que el rayo refractado se aproxime ó se aleje de la normal, se dice, que el 2º medio es más ó menos refringente que el primero.

La refracción obedece á ciertas leyes que se conocen bajo el nombre de leyes de Descartes:

- 1º El rayo incidente, el refractado y la normal están en un mismo plano.
- 2º La relación del seno del ángulo de incidencia al seno del ángulo de refracción es constante para los mismos medios, cualquiera que sea el ángulo.

Por otra parte, la teoría de las ondulaciones establece, que esta relación constante es igual á la relación que existe entre las velocidades de transmisión de la onda luminosa en los medios considerados.

$$n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} = \frac{V}{V_1}$$

El índice de refracción n de una sustancia depende de la naturaleza de la misma y de su estado físico (temperatura, presión) así como de la naturaleza de la radiación ó sea la longitud de onda λ

A menudo se determina n para una ó varias rayas del espectro dado por vapores incandescentes de Na, Tl, Li ó H.

Con frecuencia se emplea como luz monocromática la llama de Na, que se obtiene evaporando Cl Na en un mechero de Bunsen. La sal debe ser previamente fundida, para evitar que decrepita á causa de las aguas madres que encierra. Es por esto, que en lugar del cloruro, se emplea muchas veces el nitrato, el óxi-

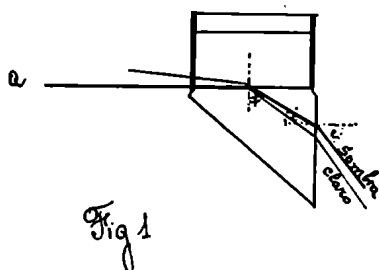
se tiene.

$$n = \frac{\text{sen } \frac{\alpha + \delta}{2}}{\text{sen } \frac{\alpha}{2}}$$

expresión que indica, que el índice de la sustancia por relación al aire será conocido si se determina 1º el ángulo refringente del prisma α ; 2º el ángulo de desviación mínima.

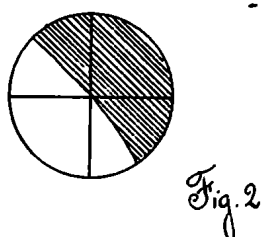
Entre los aparatos empleados para determinar el índice por este método mencionaremos: el goniometro de Babinet; el de Fraunhofer-Brünner, el antocoliniador de Fery, el refractometro Dupré.

A la tercera categoría pertenece el refractómetro de Pulfrich. Consiste en un prisma muy refringente, sobre cuya cara superior hay una pequeña cava en la que se vierte el líquido que va á estudiar. La luz penetra casi paralelamente á la parte superior horizontal del prisma, encuentra á esta bajo un cierto ángulo, pasa refractándose en el prisma y sale de este último siguiendo una cierta dirección. Los últimos rayos que pueden así salir del prisma son los rasantes ó sea los que tienen una dirección a paralela á la cara superior del prisma (Fig.1)



A la salida del prisma tendremos una región inferior clara y una superior sombreada. El limite entre estas dos regiones ha de corresponder á la salida del rayo horizontal a

Se puede buscar el limite de separación entre estas 2 regiones, con ayuda á un anteojo móvil sobre un cuadrante, colocandolo de manera de ver pasar por el centro la línea de separación (Fig.2)



leyendo la graduación obtendremos el valor del ángulo e que forma el último rayo salido del prisma con la vertical.

Podemos calcular el índice de re-

Fracción del líquido estudiado conociendo el del vidrio del prisma.

Designando por n y N los índices del líquido y vidrio relacionados al aire tendremos para el pasaje del rayo e del líquido al prisma

$$\text{sen } r = \frac{n}{N} \quad (1)$$

Para la salida del rayo del prisma al aire:

$$\frac{\text{Sen } e}{\text{Sen } i} = N \quad (2)$$

Como el prisma es rectangular $\text{sen } r = \text{cos } i \therefore \text{cos } i = \sqrt{1 - \text{sen}^2 i}$

De la fórmula (1) tenemos:

$$n = N \text{ sen } r = N \text{ cos } i = N \sqrt{1 - \text{sen}^2 i} \quad (3)$$

De la (2) sacamos:

$$\text{sen } i = \frac{\text{sen } e}{N}$$

elevando al cuadrado

$$\text{sen}^2 i = \frac{\text{sen}^2 e}{N^2}$$

Reemplazando este valor en la expresión (3)

$$n = N \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 e}{N^2}} = N \sqrt{\frac{N^2 - \text{sen}^2 e}{N^2}}$$

llegamos así a la fórmula final.

$$n = \sqrt{N^2 - \text{sen}^2 e}$$

Los constantes se determinan empleando un líquido conocido como ser el agua.

El refractómetro Abbé construido por Zeiss, que está basado en la observación del límite de la reflexión total formada por la luz penetrando en un prisma de flint, después de haber atravesado la sustancia sometida a la medida.

(1) Otro aparato empleado es el refractómetro compensador de Fery que reposa en el siguiente principio: "consiste en anular por un prisma sólido de ángulo variable é índice constante, la desviación imprimida á un rayo luminoso por un prisma cerrado de ángulo fijo, en el que se coloca el líquido cuyo índice se va á determinar".

Para el examen de las soluciones se puede emplear el refractómetro diferencial, que mide con precisión pequeñas diferencias entre el coeficiente de refracción del disolvente puro y el de las soluciones para llegar al valor absoluto del índice de refracción.

(1) Ostwald en 1886, demostró que se puede conseguir esto, por medio de dos prismas iguales cerrados uno de los cuales contiene el disolvente puro y el otro la solución, se compensan así las desviaciones en gran parte. La temperatura ejerce una influencia secundaria, pues los cambios llegan simultáneamente tanto al disolvente, como a la solución.

En los nuevos refractómetros de Pulfrich se ha construido un aparato para determinaciones diferenciales.

Entre los refractómetros diferenciales citaremos el de Amagat empleado especialmente en los análisis de vinos.

Existen además gran número de refractómetros aplicados al ensayo de aceites (oleo refractómetros).

LEYES GENERALES ESTABLECIENDO LA RELACION ENTRE EL INDICE DE REFRACCION Y LA DENSIDAD DE LOS CUERPOS.-

Podemos decir en general, que el índice de refracción y la densidad varían en el mismo sentido. Numerosos autores han buscado relaciones empíricas y teóricas para expresar la relación que liga el índice de refracción n a la densidad d de la sustancia.

Tres son las principales:

$$(1) \quad p_1 = \frac{n^2 - 1}{d} = \text{const.} \quad (\text{Gladstone y Dale})$$

$$(2) \quad p_2 = \frac{n^2 - 1}{d} = \text{const.} \quad (\text{Newton y Laplace})$$

$$(3) \quad p_3 = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.} \quad (\text{L. Lorenz y H.A. Lorentz})$$

(2) LEY DE GLADSTONE (Beer y Landolt) $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ Si se admite la siguiente hipótesis, que un medio transparente está constituido por moléculas refringentes repartidas en un medio idéntico al

éter del vacío, el exceso del índice de refracción del medio sobre el del vacío $(n-1)$, es necesariamente proporcional al número de moléculas, por consiguiente á la densidad \underline{d} del cuerpo. Por otra parte, como el volumen específico $v = \frac{1}{\underline{d}}$, se tiene $(n-1) \cdot v = \text{const.}$ Se puede todavía considerar esta ley como consecuencia de lo siguiente: el retardo óptico, llevado á la propagación de la luz por la materia de índice \underline{n} , por relación al vacío es $(n-1) \underline{e}$, para un espesor \underline{e} de esta materia atravesado por los rayos luminosos. Para una sustancia homogénea de densidad \underline{d} , donde las moléculas son supuestas esféricas, simétricas é igualmente repartidas, se puede considerar que en un cilindro de longitud \underline{e} y de sección normal \underline{s} , el número de las moléculas de masa \underline{m} tiene por valor:

$$m = \frac{K \underline{s} \underline{e} \underline{d}}{\underline{M}}$$

Siendo K la fracción de la unidad de volumen realmente ocupada por las moléculas de los cuerpos.

$$(n-1) \underline{e} = \frac{n-1}{\underline{d}} \cdot \frac{m}{K \underline{s}} \cdot \frac{n-1}{\underline{d}} (n-1) \frac{K \underline{s} \underline{e}}{\underline{M}}$$

Como para una misma superficie \underline{s} , \underline{m} variará proporcionalmente á \underline{e} , $\frac{n-1}{\underline{d}}$ será constante para un mismo cuerpo.

(1) Landolt, la aplica á todas las series de compuestos orgánicos y establece, que ella comprueba mucho mejor los hechos experimentales.

(2) De las experiencias de numerosos observadores y especialmente de Quinke, $p_1 = \text{const.}$ se verifica enteramente en el caso en que la densidad \underline{d} de un líquido varia por compresión.

(3) Bleekrode estudiando el índice de los gases líquidos deduce, que el cociente $\frac{n-1}{\underline{d}}$ tiene casi exactamente igual valor, para un mismo cuerpo al estado gaseoso ó líquido. Es esta, una notable extensión de la ley de Gladstone.

(1) Véase Faucon.

(2) Chvolson, E.H. fasc. 11, pag. 215

(3) Suplemento Quareschi 1902-1903-pag. 30.

La fórmula $\frac{n^2-1}{d} = \text{const}$, fué establecida por Newton y Laplace; se basa en la Teoría de la emisión.

Muchos autores han tratado de verificar experimentalmente esta relación, pues ella permite conocer como varia la propagación de la luz en un medio con su densidad.

La velocidad de la luz tiene un valor máximo en el vacío y la disminución que experimenta pasando de un medio á otro debe depender de la condensación de la materia en ese medio.

(1) Van't Hoff observa que la condensación de la materia sería máxima en el cero absoluto, entonces, como las moléculas habrían perdido toda fuerza viva, sería muy importante determinar la velocidad de la luz en los diferentes medios, á esa temperatura.

La mayor parte de los trabajos aparecidos hasta 1862 se apoyan en esta fórmula.

Biot y Arago establecen, que el poder refringente de una mezcla gaseosa, es igual á la suma de los poderes refringentes de los gases que los componen.

En resumen, esta relación se verifica para los gases. Jamin, sirviéndose del método interferencial, pudo deducir el coeficiente de compresibilidad del agua.

Schrauff en 1862, propone, reemplazar en la fórmula de Newton n por A primer término de la fórmula de Cauchy.

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

Se tiene así la relación: $\frac{A^2-1}{d} = \text{const}$.

Este valor hace al índice independiente de la longitud de onda de la radiación empleada, y relaciona el índice á una longitud de onda infinita. Por esto, se atenúa el efecto de la dispersión, tratándose de cuerpos muy refringentes, sin anularlos completamente; la fórmula de Cauchy no es perfecta.

Cuando la densidad d del líquido varia con la temperatura, $p_2 = \text{const}$. no se verifica.

En 1890, dos físicos, L. Lorenz (de Copenhague) y H.A. Lo-

(1) Van't Hoff - Chi te-Physique

rentz (de Leyde) propusieron siguiendo caminos distintos la siguiente fórmula.

$$p_3 = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$$

El primero de estos físicos partía de una hipótesis original sobre la propagación de la energía radiante en el interior de la materia.

(1) Supone que todos los cuerpos están formados por moléculas esféricas y admite que la velocidad de la luz en los espacios intermoleculares, es igual á la velocidad de la luz en el vacío.

Establece así que la relación $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ debe quedar constante cualquiera que sea la temperatura ó el estado físico del cuerpo.

H. A. Lorentz se basa, en la teoría electromagnética de la luz de Maxwell. Según esta teoría, el poder inductor específico ó constante dieléctrica de un cuerpo, es igual al cuadrado del índice de refracción de dicho cuerpo y que corresponde á una longitud de onda mas grande.

$D = n^2$. La ley de Clausius Mosotti une la constante dieléctrica al volumen ocupado por las moléculas de un cuerpo. Dicha ley tiene la siguiente expresión:

$$D = \frac{1 + 2 \frac{b}{4}}{1 - \frac{b}{4}} \quad \text{De donde se deduce, para el$$

volumen de las moléculas

$$\frac{b}{4} = \frac{D - 1}{D + 2}$$

Siendo la relación del volumen de las moléculas á la densidad de un cuerpo una constante, la fórmula anterior dividida por la densidad será constante y reemplazando D por n^2

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$$

(1) Henri-Cours de Chimie-Physique

(1) Mas tarde, en 1888, Ketteler propuso la fórmula que sigue:

$$(n^2 - 1)(v - \beta) = M$$

donde β representa el volumen ocupado por la molécula sin espacios intermoleculares. Esta fórmula se transforma en la de Laplace cuando β es muy pequeño con respecto a v , se verifica para la materia al estado gaseoso; cuando β asume el valor $\frac{1}{3}M$ de la expresión de Ketteler deriva la de Lorenz, así que las fórmulas de Laplace y Lorenz, no vendrían á representar mas que casos especiales de la Ketteler. Esta sirve, para sustancias líquidas, tratándose de variaciones ordinarias de temperatura. Si queremos aplicarla á temperaturas elevadas Ketteler propone otra fórmula:

$M = M_0 \left(1 + \frac{\alpha}{v} \cdot e^{-Kt}\right)$ donde M_0 , es la expresión de Laplace $\frac{n^2 - 1}{d}$; α , e , K son constantes á determinarse experimentalmente; en los casos comunes la fórmula simple puede bastar.

Del punto de vista óptico, la expresión de Ketteler no ha recibido ninguna aplicación.

(2) La influencia que ejerce sobre el índice de refracción de un cuerpo sólido un cambio de temperatura, es en general menor que la influencia de tal cambio sobre la densidad de este cuerpo; no puede, por consiguiente, ser cuestion de invariabilidad el coeficiente $p_t = \frac{n-1}{d}$.

Fizeau, ha demostrado por medio de algunas experiencias, que n aumenta para muchos cuerpos sólidos, cuando la temperatura crece por ej. diamante, topacio, espato calcáreo; para el crown-glass, n depende muy poco de t ; en ciertos cuerpos como el espato fluor, y muchas sustancias cristalinas n disminuye cuando t aumenta.

Sulfrich, ha estudiado distintas clases de vidrios y ha podido así explicar, las anomalías aparentes que ellas manifiestan.

(1) Guareschi T.I pag.751

(2) Chwolson - loc.cit.pag.226

tan; muestra, que el índice de refracción n , varía por 2 razones cuando t crece: en primer término d y n , disminuyen al mismo tiempo; por otro lado, la absorción de las radiaciones en las regiones violeta y ultravioleta del espectro aumenta, y esto provoca un crecimiento de n en la otra parte visible del espectro.

Mulfrich y Lockels, han encontrado que se debe distinguir dos acciones independientes una de la otra para cada cambio de temperatura, es decir, la acción de la densidad y la de la temperatura.

(1) La refracción de la solución puede ser calculada por la fórmula.

$$\frac{n-1}{d} = \text{const.}$$

Así, si 100 grs. de una solución contiene p . gramos de cuerpo disuelto y $(100-p)$ grs. de disolvente, el índice de la solución n estará dado por la expresión que sigue:

$$100 \cdot \left(\frac{n-1}{d}\right) = p \frac{n_1-1}{d_1} + (100-p) \frac{n_2-1}{d_2}$$

En la que, n y d , n_1 y d_1 , n_2 y d_2 son los índices y densidades que corresponden respectivamente a la solución, a la sustancia disuelta y al disolvente. Por lo tanto, siendo conocida la cantidad p , de sustancia disuelta, basta determinar experimentalmente n_1 , d_1 , n_2 y d_2 para poder calcular aproximadamente el poder refringente del cuerpo disuelto.

En el caso en que el cuerpo disuelto sea desociado en la solución, el índice de refracción se manifiesta como una propiedad aditiva, es decir, que se puede atribuir un cierto índice a cada uno de los iones y deducir así, el índice de la solución. Se puede buscar cual de las 3 fórmulas, (1), (2) y (3) da mejor constancia, usando para esto soluciones de un mismo cuerpo en disolventes distintos.

Rudolphi, ha efectuado un estudio de esta naturaleza empleando soluciones de hidrato de cloral en agua, alcohol y toluol

(1) Henri.

Llega á establecer que las fórmulas (1) y (3) dan valores bastante constantes, así que se puede utilizar indistintamente una ú otra, pero no son perfectas.

La relación que lega el índice de refracción de un cuerpo á la constante dieléctrica según la teoría de H.A. Lorentz es insuficiente, á causa de la teoría de los electrones. (1) Brude, demuestra que la influencia que ejerce una molécula sobre el pasaje de la luz, puede ser considerada como igual á la suma de las influencias ejercidas por cada uno de los átomos que compone la molécula.

REFRACCIONES MOLECULAR Y ATOMICA

Los trabajos de Landolt, Haagen, Schrauff, Brühl, Kennikoff y otros, vienen á aclarar la noción de la refracción molecular. En general, se denomina así, el producto de una de las 3 fórmulas (p) por el peso molecular de una combinación.

Los autores mencionados, admiten para cada elemento una cierta refracción atómica y establecen la siguiente regla:

(2) "El poder refringente molecular de una combinación química es igual á la suma de las refracciones atómicas de sus partes constitutivas".

Es interesante, entonces, buscar la refracción atómica de cada uno de los elementos, para que por una simple adición podamos conocer la refracción molecular de un compuesto.

Tutton, Pope, han determinado las refracciones atómicas de algunos elementos minerales, y las refracciones moleculares de ciertos radicales electronegativos.

Traube y Brühl estudiaron las refracciones atómicas en combinaciones orgánicas.

(3) Gladstone y Dijkken han enunciado las leyes siguientes de aditividad.

(1) Henri.

(2) Chwolson loc.cit.pag.229

(3) Chéneveau loc.cit.p.66

- 1.^a - La diferencia de los poderes refringentes equivalentes, de 2 sales de bases B y B' con un mismo ácido, es un número independiente de la naturaleza del ácido.
- 2.^a - La diferencia de los poderes refringentes equivalentes de 2 sales de grupos ácidos A y A' con una misma base, es un número independiente de la naturaleza de la base.

Es difícil, sin embargo, formar módulos exactos para los distintos iones, las leyes de adición no son rigurosas, además será necesario conocer el valor absoluto de la refracción de uno de ellos.

Por ej: del valor de la refracción molecular de un compuesto orgánico $C^x H^y Br^z$, se puede deducir el valor de la refracción molecular del (Br), conociendo las refracciones moleculares del C é H.

La refracción atómica para ciertas sustancias depende del número de valencias del átomo en la molecula; la regla citada anteriormente no es exacta en todos los casos.

(1) SUSTANCIAS ISOMERAS - Deville, Becquerel y Cahours en 1840, observaron que algunos éteres isómeros de la serie grasa é igualmente ciertos terpenes isómeros, tenían el mismo índice para igual densidad.

En 1850, Delffs llega á los mismos resultados con los eterees isómeros grasos. Gladstone y Dale en 1863, efectuaron un estudio comparando isómeros de la serie grasa y de la aromática; encontraron igualdad en el poder refringente específico en unos, en otros notables diferencias y llegaron á la conclusión: "que los cuerpos isómeros tienen poder refringente igual, solo cuando su constitución es análoga".

Estudios realizados mas tarde, han conducido á resultados semejantes á los hallados por Landolt, es decir, que hay igualdad en la refracción molecular para los isómeros de la se-

(1) Guareschi T.I. pag.757
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX.

rie grasa. En algunos se notan pequeñas diferencias, así, los ácidos, tienen un poder refringente menor que los éteres isómeros, lo mismo los alcoholes.

Cuando los isómeros difieren, por cierta particularidad de estructura de un elemento con respecto al otro, á las valencias que cambian entre sí, no se tiene mas igualdad por ej: dobles y triples ligaduras entre dos C. Pero, cuando en las moléculas hay un número igual de dobles ligaduras, se tiene una relativa igualdad.

Para todas las series homólogas de los cuerpos grasos, un aumento de CH_2 corresponde aproximadamente á un aumento constante en la refracción molecular.

(1) La ionización no parece tener influencia sensible, sobre el poder refringente molecular de un cuerpo disuelto en soluciones cuyas concentraciones son superiores á grs 0,5 por litro.

Además, se sabe por los trabajos de Le Blanc y Rolhand y de Bañer y Muller, que han completado los estudios de Gladstone que si se hace la diferencia de refracción moleculares de una sal de Na y el ácido correspondiente, se obtiene un número mas pequeño para los ácidos fuertes, que son buenos electrolitos (ácidos minerales) que para los débiles (ácidos orgánicos) debilmente ionizados.

Le Blanc y Rolhand, encuentran que el ion H libre en la solución tiene mayor poder refringente que el H que entra en la composición de la molécula no disociada.

El oxígeno posee varias refracciones atómicas muy vecinas unas de otras, según pertenezcan á un OH, CO, $\text{O} \begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{matrix}$

Los valores son relacionados á la fórmula

$$G_3 = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad \text{para luz amarilla del Na.}$$

(1) Cheneveau loc. cit. pag. 74

(1) Según Conrady, se encuentra para las refracciones atómicas

	Atomos y grupos	Refracciones atómicas
Hidrógeno - - - - -	H	1.051
Oxígeno - - - - -	R-OH	1.521
Oxígeno - - - - -	R-O-R'	1.683
Oxígeno - - - - -	CO-	2.287
Carbono solo - - - -	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	2.592
Carbono combinado - -	C-C	2.801
Union doble - - - - -	C=C	1.707
Cloro - - - - -	Cl	5.998
Bromo - - - - -	Br	8.927
Iodo - - - - -	I	14.12
Azoe - - - - -	N	2.649

Para el azoe, se notan diferencias mas marcadas y se puede llegar á saber si este elemento pertenece á un grupo amina primaria, secundaria ó terciaria, nitrilo pirídico etc... Oscilando los valores entre 2.31 y 7.40. Para un mismo grupo estos valores son á menudo bastante divergentes.

La constitución del medio refringente, interviene también en la propagación de la luz. Parece que si el lugar de los átomos en la molécula influye sobre la dirección del plano de polarización, igualmente este lugar influye sobre el retardo sufrido en la propagación de la luz.

En lo que se refiere á las soluciones salinas, los autores tratan de verificar si la ley de Biot y Arago es aplicable. Bender en 1890, estudió el indice de refracción de algunas soluciones salinas normales, de las sales halogenadas de Na y K. Llega á las conclusiones que sigue:

- 1º - El indice de refracción de las soluciones normales, de NaX, es un poco superior al indice de refracción de las soluciones correspondientes de K X.

(1) Henri.

2º - Esta diferencia aumenta con la concentración.

3º - Para una misma base el índice de refracción del cloruro es menor que el índice de refracción del bromuro, siendo á su vez este menor que el índice de los ioduros.

Quiere establecer el poder refringente de los iones positivos y negativos, pero constata que el valor de los módulos varia según la concentración de las soluciones.

En resumen, el índice de un cuerpo disuelto varia poco con la temperatura; la variación del poder refringente molecular, bajo la influencia de la temperatura, parece provenir del cambio de volumen de la solución que, por otra parte, parece ~~que~~ produce en el mismo sentido que la variación de temperatura.

Le Blanc y Hallwachs, estudian las variaciones de los índices de las soluciones equimoleculares diluidas y descubren la ionización por la refractometría. Establecen, que el poder refringente molecular aumenta con la dilución, en tanto que el volumen molecular disminuye.

Conroy, estudió la variación del índice y densidad de soluciones normales y medio normal de cloruros alcalinos, demuestra, que las densidades van creciendo con los pesos moleculares, en tanto, que los índices de las soluciones de Na son siempre mayores que las de K.

S E G U N D A P A R T E

DESCRIPCION DE LOS APARATOS EMPLEADOS

Los aparatos que utilicé para realizar mis experiencias fueron: el refractómetro compensador de Fery y el Pulfrich

Describiré en primer lugar, el refractómetro de Fery: la cuba que encierra el líquido cuyo índice de refracción se va á determinar está constituida por un prisma cerrado, de ángulo conveniente, cuyas caras son igualmente prismáticas, pero colocadas de tal manera que el conjunto forma un sistema de caras paralelas a, b, c, d (Fig.1)

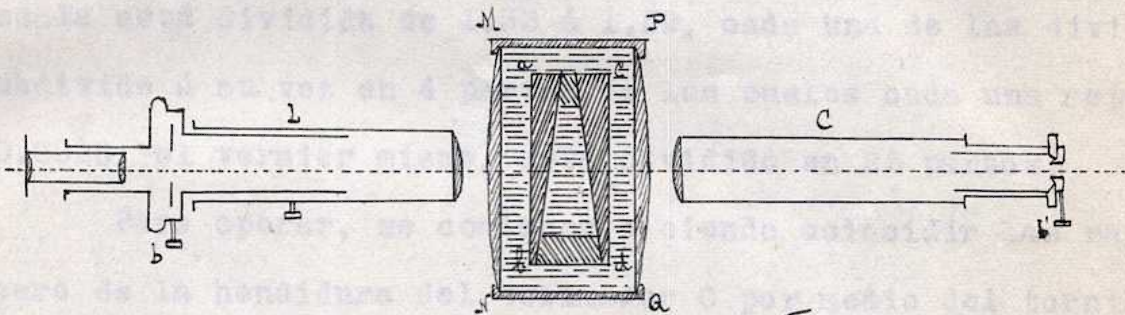


Fig.1

Los 3 prismas constituyentes así, la cuba; están colocados de modo de resistir á todos los disolventes, y montados en una guarnición metálica llevando 2 hendiduras horizontales de 3 mm. de altura. La hendidura inferior, permite pasar los rayos por el fondo de la cuba y atravesar el conjunto de los 3 prismas sólidos, actuando como una lámina de caras paralelas, pues los prismas son construidos con el mismo vidrio.

La hendidura superior admite los rayos que atraviesan el líquido; á la altura de esta hendidura, es que se debe disponer el depósito del termómetro acodado llevado por la tapa de vidrio de la cuba.

Ahora bien, la cuba va colocada en otra metálica que posee en los dos grandes costados lentes de compensación plano-convexas cuya cara curva está colocada hacia el exterior.

El espacio comprendido entre las dos cubas debe estar lleno de agua lo que se consigue fácilmente con la ayuda de un

embudo que posee el aparato.

La presencia de este líquido es lo que asegura la estabilidad de la temperatura de la cuba central y permite elevar al grado deseado por medio de una pequeña lámpara que calienta un termo-sifón.

Las dos cubas pueden desplazarse perpendicularmente al eje óptico del aparato, determinado por la hendidura á retículo del colimador C y el retículo en cruz de San Andrés del anteojo A. Los dos retículos se mueven por medio de los tornillos b y b'.

La cuba exterior arrastra en su movimiento un vernier. La escala está dividida de 1.33 á 1.59, cada una de las divisiones se subdivide á su vez en 4 partes de las cuales cada una representa 0.0025, el vernier mismo, está dividido en 25 partes.

Para operar, se comienza haciendo coincidir las rayas del cero de la hendidura del colimador C por medio del tornillo b', se coloca el vernier en el índice del vidrio de la cuba, que sirve de punto de partida y que está grabado en cada aparato.

Estando iluminado por la luz monocromática de Na, se trata de ver claramente el retículo en cruz de San Andrés y lo mismo el retículo vertical, luego, se hace coincidir por medio del tornillo b del ocular el retículo vertical con el centro de la cruz.

En seguida se coloca el líquido y cuando la temperatura se estaciona se gira un botón que hay en la parte inferior de las cubas, hasta que aparezca en el campo del anteojo la nueva imagen de los retículos. Esta imagen está formada por los rayos que han atravesado la hendidura horizontal superior de la cuba central, se lleva en coincidencia los retículos y efectúa la lectura.

(1) El refractómetro de Pulfrich, consiste en un grueso prisma de vidrio rodeado por una envoltura metálica y que lleva en la parte superior un recipiente de vidrio destinado á recibir el líquido que se va á estudiar. El prisma está colocado de modo que la luz que sale entra en el telescopio por la hendidura y es refracta-

do á lo largo del eje del telescopio.

Por otra parte, el telescopio está fijado á un círculo graduado en grados y medios grados y munió de un vernier que dá los minutos. La hendidura del telescopio debe estar completamente abierta, para los trabajos ordinarios. Posee además el aparato un tornillo micrométrico que sirve para medir la dispersión. El sistema de calefacción está constituido por la caja metálica y tubos y conexiones en caoutchouc que permite mantener el líquido y prisma á temperatura constante.

El agua á una temperatura conocida penetra en la caja metálica pasa alrededor del prisma y por los tubos del caoutchouc

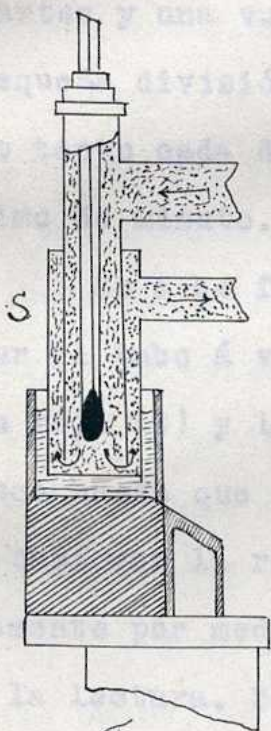


Fig. 2.

entra en S saliendo enseguida por el otro tubo como lo indica la (Fig 2).

La pieza S se compone de 2 cajas metálicas concéntricas; cuando se vá á emplear el aparato se le descende en el líquido, sirviéndose para esto de un tornillo.

Un prisma de reflexión, proyecta la luz de la llama sobre el costado del recipiente que contiene el líquido en exámen.

La llama de Na será colocada á la distancia de 20-30 cm. del aparato, á fin de que resulte delante del recipiente una

imagen real de la llama. Si se emplea como fuente luminosa el H el prisma de reflexión debe ser retirado.

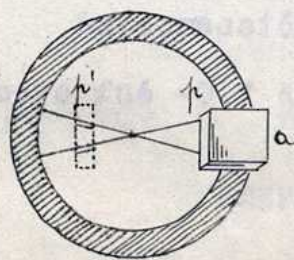


Fig. 3

Antes de efectuar las medidas se debe determinar el cero del refractómetro, lo que consigue con ayuda de un pequeño prisma á ángulo recto *a* que se tiene en el telescopio. El vernier y el disco al cual esta fijado el telescopio se disponen de manera de hacer coincidir los dos ceros.

El pequeño prisma es, entonces, alumbrado por una luz intensa, y el campo en el telescopio hará ver por un

lado al prisma y por otro una imagen brillante de él, así como los hilos transversales pasando sobre la imagen del prisma (fig.3). Si no está en cero el telescopio, la imagen se verá cortada por dos líneas negras paralelas á los hilos transversales y que son imágenes de ellos.

En este caso se hace girar lentamente el tornillo micrométrico hasta que los hilos coinciden. Este es el cero que se leerá sobre el vernier y si difiere del cero de la escala se corregirán las lecturas siguientes.

La cabeza del tornillo gira delante de una regla horizontal fija dividida en grados y tercios de grados. Está dividida en 200 partes y una vuelta completa del tornillo la hace avanzar de una pequeña división de la escala horizontal, es decir, 20 minutos por lo tanto cada división de la cabeza del tornillo representa 1 décimo de minuto.

Se debe focalizar la luz sobre el borde del recipiente y ajustar el tubo á vacío de manera que las rayas aparezcan brillantes la roja (C) y la verde (F) son las mas visibles. Se hace girar el disco hasta que la intersección de los hilos transversales coincidan casi con la raya roja, se fija el disco, y se hace coincidir exactamente por medio del tornillo micrométrico. efectuando enseguida la lectura. Se sigue girando el tornillo hasta que coincidan con raya verde y lee nuevamente.

Tratándose de una serie de rayas es necesario solamente leer sobre el disco el valor de la primera, los otros se obtienen por la lectura del tornillo micrométrico.

La corrección que hubo que hacer en el aparato con respecto al cero fué -0.7 decimos de minutos.

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES

En el presente trabajo, me propuse estudiar el índice de refracción de las soluciones de las sales elegidas á concentraciones distintas, para lo cual he partido á una solución tipo correspondiente á cada una de las sales.

Algunos autores como Raoult, Blagden, De Coppet y otros expresan la concentración por el peso p de la sustancia contenida en 100 grs de disolvente; Arrhénius, estudiando la conductibilidad eléctrica expresaba la concentración por el peso p de la sustancia disuelta en 100 volúmenes de disolvente.

El título, puede representarse por la concentración en grs de sal por litro de solución. Siendo p el número de grs del cuerpo disuelto en 100 grs de solución de densidad D , la concentración estará dada por:

$$C = 10 p D \text{ grs de sal por litro de solución.}$$

En esas soluciones iniciales, el título se verificó por análisis químico, operando sobre un volumen determinado. Los métodos empleados han sido los gravimétricos, eligiendo entre estos los mas exactos. Para las sales de Fe, Mn, Ni y Co partí las soluciones aproximadas á $\frac{N}{10}$; las sales de Cr no permitian efectuar observaciones alguna con esta concentración, debido á su coloración tan intensa, siendo por consiguiente necesario partir de soluciones $\frac{N}{20}$ para el cloruro y nitrato y $\frac{N}{25}$ para el sulfato; estas soluciones las designaremos A.

Para las soluciones intermediarias de las cuatro primeras sales, se tomó la mitad y la 5^{ta} parte de la solución primitiva y completó á 1000, lo que corresponderá á soluciones próximas á $\frac{N}{20}$ y $\frac{N}{50}$; para las sales de Cr la cantidad necesaria para formar soluciones $\frac{N}{50}$ y $\frac{N}{100}$. Llamaremos estas soluciones B y C respectivamente.

La densidad fué tomada con la balanza de Mohr y á temperatura de 15°.

Como mi proposito además, era observar la influencia que la temperatura ejercía sobre el indice de refracción, las determinaciones hechas en el refractómetro de Fery fueron á 15°, 16°, 17°, 18°, 19°, 20°, 25°, y 30°. En el refractómetro de Pulfrich determiné unicamente á 20°

Las mezclas fueron hechas, tomando volúmenes iguales de cada una de las sales; sin embargo, en las de $\text{Cl} \begin{cases} \text{Fe}^{+++} \\ \text{Ni}^{++} \end{cases}$, $\text{SO}_4 \begin{cases} \text{Fe}^{+++} \\ \text{Mn}^{++} \end{cases}$, $\text{NO}_3 \begin{cases} \text{Fe}^{+++} \\ \text{Co}^{++} \end{cases}$ se hizo variar además, las proporciones de una de las soluciones con respecto á la otra.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los resultados obtenidos están dados en el cuadro que sigue y en el que indicamos con t la temperatura; p , peso del cuerpo disuelto para 100 grs de la solución; D , densidad aproximada de la solución, C , concentración en grs por litro de solución, N_D índice de refracción para la raya de sodio.

INDICES DE REFRACCION (Fery)

$t = 15^\circ$							
Constante de refracción							
		P	D	C	N_D	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
Fe Cl_3	A	1.66	1.0267	17.04	1.3438	0.3347	0.2062
	B	0.83	1.0139	8.41	1.3395	0.3348	0.2064
	C	0.33	1.0075	3.32	1.3371	0.3345	0.2064
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	A	4.02	1.0367	41.67	1.3429	0.3307	0.2037
	B	2.01	1.0196	20.50	1.3391	0.3325	0.2050
	C	0.84	1.0089	8.47	1.3368	0.3339	0.2058
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	A	2.40	1.0361	24.87	1.3439	0.3319	0.2044
	B	1.20	1.0186	12.22	1.3396	0.3333	0.2057
	C	0.48	1.0086	4.84	1.3372	0.3342	0.2062
Mn Cl_2	A	1.26	1.0100	12.73	1.3380	0.3346	0.2064
	B	0.63	1.0034	6.32	1.3366	0.3354	0.2072
	C	0.26	1.0012	2.50	1.3360	0.3355	0.2071
Mn SO_4	A	1.50	1.0137	15.20	1.3376	0.3330	0.2054
	B	0.75	1.0063	7.55	1.3362	0.3340	0.2062
	C	0.30	1.0022	3.01	1.3359	0.3351	0.2066
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	A	1.80	1.0133	18.24	1.3384	0.3339	0.2059
	B	0.90	1.0062	9.06	1.3365	0.3344	0.2063
	C	0.36	1.0021	3.61	1.3362	0.3354	0.2070

INDICES DE REFRACCION (Fery)

t = 15°

		Constante de refracción					
		p	D	C	N_D	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{(n+2)d}$
Ni Cl ₂	A	1.31	1.0136	13.28	1.3385	0.3339	0.2059
	B	0.65	1.0078	6.55	1.3372	0.3346	0.2064
	C	0.26	1.0039	2.61	1.3362	0.3348	0.2067
Ni SO ₄	A	1.55	1.0183	15.78	1.3379	0.3318	0.2046
	B	0.77	1.0098	7.78	1.3369	0.3336	0.2058
	C	0.32	1.0041	3.11	1.3361	0.3347	0.2066
Ni(NO ₃) ₂	A	1.84	1.0158	18.69	1.3387	0.3334	0.2056
	B	0.92	1.0079	9.27	1.3373	0.3346	0.2063
	C	0.37	1.0040	3.71	1.3363	0.3349	0.2067

Co Cl ₂	A	1.31	1.0130	13.27	1.3387	0.3343	0.2062
	B	0.65	1.0073	6.55	1.3373	0.3348	0.2066
	C	0.26	1.0038	2.61	1.3365	0.3352	0.2068
Co SO ₄	A	1.53	1.0183	15.58	1.3386	0.3325	0.2050
	B	0.76	1.0099	7.67	1.3371	0.3337	0.2059
	C	0.31	1.0042	3.11	1.3365	0.3350	0.2067
Co(NO ₃) ₂	A	1.79	1.0158	18.18	1.3389	0.3336	0.2057
	B	0.90	1.0089	9.08	1.3373	0.3343	0.2062
	C	0.35	1.0041	3.51	1.3367	0.3353	0.2069

INDICES DE REFRACCION (Fery)

t = 15°

		Constante de refracción					
		ρ	D	C	N_D	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
Cr Cl ₃	A	0.79	1.0140	8.01	1.3396	0.3349	0.2064
	B	0.32	1.0051	3.21	1.3370	0.3352	0.2069
	C	0.16	1.0026	1.60	1.3360	0.3351	0.2068
Cr ₂ (SO ₄) ₃	A	1.61	1.0112	16.28	1.3375	0.3337	0.2059
	B	0.80	1.0061	8.13	1.3366	0.3345	0.2064
	C	0.40	1.0036	4.01	1.3354	0.3341	0.2063
Cr(NO ₃) ₃	A	1.19	1.0179	12.11	1.3398	0.3338	0.2068
	B	0.48	1.0083	4.84	1.3374	0.3346	0.2064
	C	0.24	1.0037	2.41	1.3362	0.3349	0.2067
Fe ⁺⁺⁺	SO ₄	2.01	1.0361	33.26	1.3434	0.3314	0.2041
	NO ₃	1.20					
Co ⁺⁺	SO ₄	0.76	1.0162	14.33	1.3386	0.3332	0.2052
	Cl	0.65					
Mn ⁺⁺	SO ₄	0.75	1.0125	13.98	1.3376	0.3334	0.2057
	NO ₃	0.63					

INDICES DE REFRACCION (Fery)

t = 15°

		Constante de refraccion				
		$\frac{n - 1}{d}$	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$			
	p	D	C	N_D		
SO ₄	Fe ⁺⁺⁺	2.01				
	Mn ⁺⁺	0.75	1.0241	28.26	1.3407	0.3326
SO ₄	Fe ⁺⁺⁺	1.0				
	Mn ⁺⁺	0.75	1.0210	17.87	1.3397	0.3327
SO ₄	Fe ⁺⁺⁺	2.01				
	Mn ⁺⁺	0.375	1.0291	24.54	1.3419	0.3322

Cl	Fe ⁺⁺⁺	0.83				
	Ni ⁺⁺	0.65	1.0210	15.11	1.3415	0.3344
Cl	Fe ⁺⁺⁺	0.83				
	Ni ⁺⁺	0.325	1.0213	11.79	1.3424	0.3352
Cl	Fe ⁺⁺⁺	0.415				
	Ni ⁺⁺	0.65	1.0191	10.85	1.3407	0.3343

INDICES DE REFRACCION (Fory)

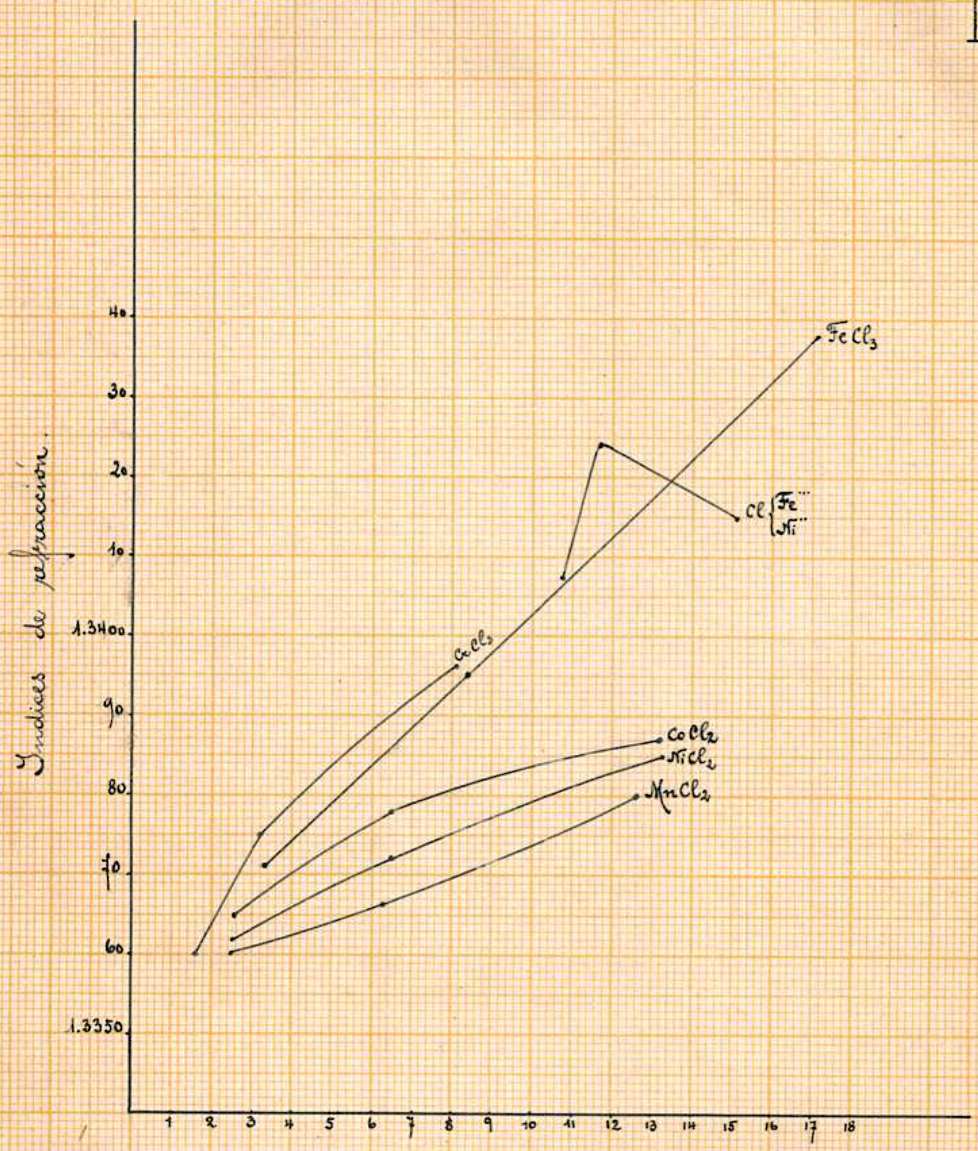
t = 15°-

		Constante de refracció				
		$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	N_D	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
	p	D	C			
NO ₃	Fe ^{III} 1.20	1.0263	21.55	1.3413	0.3325	0.2049
	Co ^{II} 0.90					
NO ₃	Fe ^{III} 0.60	1.0240	15.36	1.3407	0.3326	0.2050
	Co ^{II} 0.90					
NO ₃	Fe ^{III} 1.20	1.0302	16.90	1.3420	0.3319	0.2045
	Co ^{II} 0.45					
Fe ^{III}	Cl 0.55	1.0326	27.78	1.3437	0.3328	0.2049
	SO ₄ 1.34					
	NO ₃ 0.80					
Ni ^{II}	Cl 0.44	1.0170	15.86	1.3385	0.3328	0.2052
	SO ₄ 0.51					
	NO ₃ 0.61					
Co ^{II}	Cl 0.44	1.0150	15.73	1.3387	0.3326	0.2057
	SO ₄ 0.51					
	NO ₃ 0.60					
Mn ^{II}	Cl 0.42	1.0123	15.39	1.3383	0.3341	0.2061
	SO ₄ 0.50					
	NO ₃ 0.60					
Cr ^{III}	Cl 0.11	1.0053	5.43	1.3371	0.3353	0.2068
	SO ₄ 0.27					
	NO ₃ 0.16					

INDICES DE REFRACCION (Fery) A TEMPERATURAS DIFERENTES

	p	15°	16°	17°	18°	19°	20°	25°	30°	
Fe Cl ₃	A	1.66	1.3438	1.3436	1.3435	1.3433	1.3432	1.3431	1.3425	1.3419
	B	0.83	1.3395	1.3394	1.3393	1.3392	1.3390	1.3388	1.3383	1.3377
	C	0.33	1.3371	1.3370	1.3369	1.3368	1.3367	1.3365	1.3360	1.3354
Fe ₂ (SO ₄) ₃	A	4.02	1.3429	1.3428	1.3427	1.3425	1.3424	1.3422	1.3416	1.3411
	B	2.01	1.3391	1.3390	1.3389	1.3388	1.3387	1.3386	1.3380	1.3374
	C	0.84	1.3368	1.3367	1.3366	1.3365	1.3364	1.3363	1.3358	1.3352
Fe (NO ₃) ₃	A	2.40	1.3439	1.3438	1.3437	1.3436	1.3435	1.3434	1.3429	1.3424
	B	1.20	1.3396	1.3395	1.3394	1.3393	1.3392	1.3391	1.3386	1.3380
	C	0.48	1.3372	1.3371	1.3370	1.3369	1.3368	1.3366	1.3361	1.3356
Mn Cl ₂	A	1.26	1.3380	1.3378	1.3377	1.3376	1.3375	1.3374	1.3369	1.3363
	B	0.63	1.3366	1.3365	1.3364	1.3363	1.3362	1.3361	1.3356	1.3351
	C	0.25	1.3360	1.3359	1.3358	1.3357	1.3356	1.3355	1.3348	1.3343
Mn SO ₄	A	1.50	1.3376	1.3375	1.3374	1.3373	1.3372	1.3371	1.3366	1.3361
	B	0.75	1.3362	1.3361	1.3360	1.3359	1.3358	1.3357	1.3352	1.3347
	C	0.30	1.3359	1.3358	1.3356	1.3355	1.3354	1.3353	1.3346	1.3341
Mn (NO ₃) ₂	A	1.80	1.3384	1.3383	1.3382	1.3381	1.3380	1.3378	1.3372	1.3367
	B	0.90	1.3365	1.3364	1.3363	1.3362	1.3361	1.3360	1.3355	1.3349
	C	0.36	1.3362	1.3361	1.3360	1.3359	1.3358	1.3357	1.3351	1.3346
Ni Cl ₂	A	1.31	1.3385	1.3384	1.3383	1.3382	1.3380	1.3379	1.3373	1.3368
	B	0.65	1.3372	1.3371	1.3370	1.3369	1.3368	1.3367	1.3362	1.3357
	C	0.26	1.3362	1.3361	1.3360	1.3359	1.3358	1.3357	1.3351	1.3344
Ni SO ₄	A	1.55	1.3379	1.3378	1.3377	1.3376	1.3375	1.3374	1.3369	1.3363
	B	0.77	1.3369	1.3368	1.3367	1.3366	1.3365	1.3364	1.3359	1.3354
	C	0.32	1.3361	1.3360	1.3359	1.3358	1.3357	1.3356	1.3351	1.3343
Ni (NO ₃) ₂	A	1.84	1.3387	1.3386	1.3385	1.3384	1.3382	1.4481	1.3375	1.3369
	B	0.92	1.3373	1.3372	1.3371	1.3370	1.3369	1.3368	1.3363	1.3358
	C	0.37	1.3363	1.3362	1.3361	1.3360	1.3359	1.3358	1.3353	1.3346
Co Cl ₂	A	1.31	1.3387	1.3386	1.3385	1.3384	1.3383	1.3382	1.3377	1.3371
	B	0.65	1.3373	1.3372	1.3371	1.3370	1.3369	1.3368	1.3363	1.3357
	C	0.26	1.3365	1.3364	1.3363	1.3362	1.3361	1.3360	1.3355	1.3350

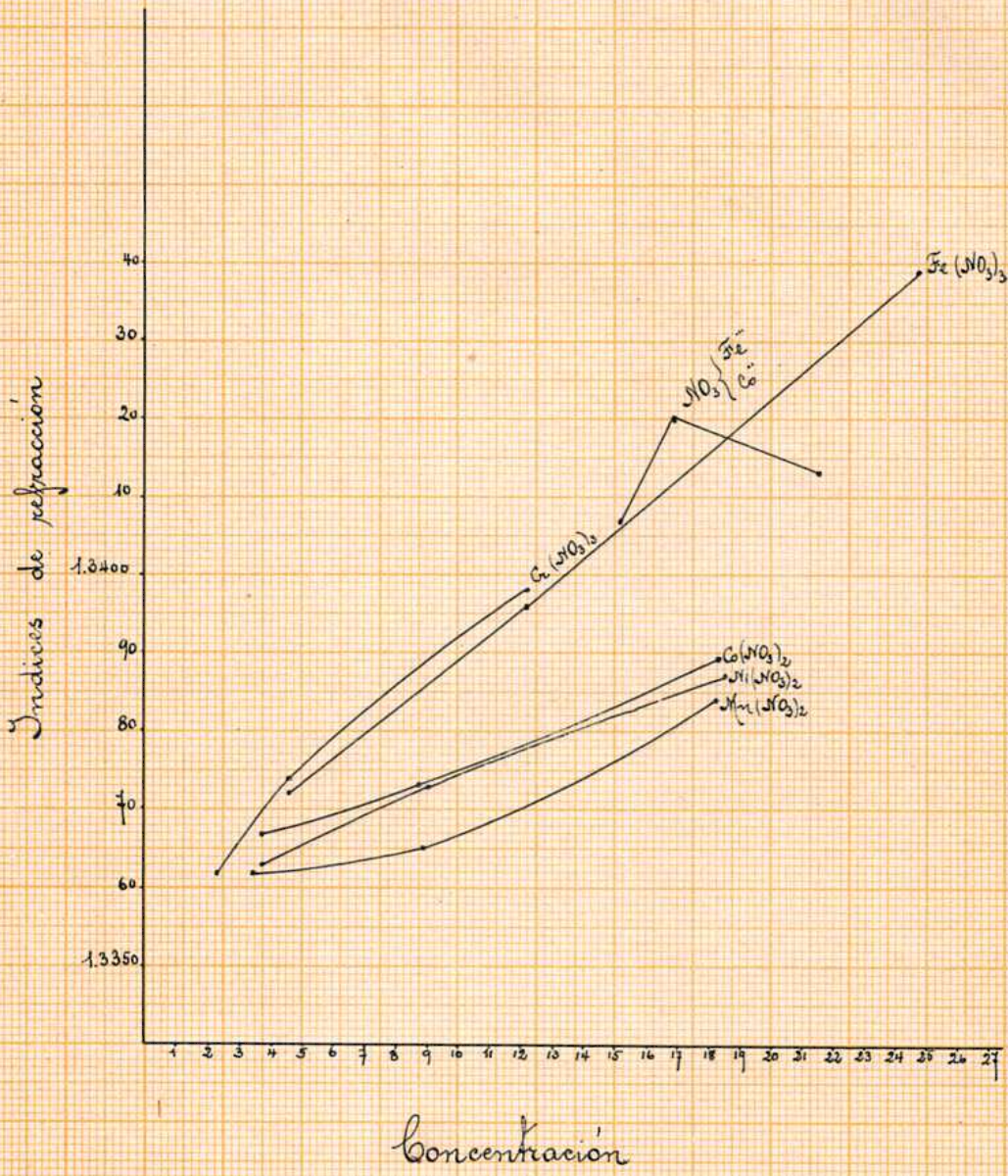
	p	15°	16°	17°	18°	19°	20°	25°	30°	
SO ₄	Fe ⁺⁺⁺	2.01								
			1.3419	1.3418	1.3417	1.3416	1.3414	1.3413	1.3406	1.3401
	Mn ⁺⁺	0.375								
Cl	Fe ⁺⁺⁺	0.83								
			1.3415	1.3414	1.3413	1.3412	1.3411	1.3410	1.3405	1.3400
	Ni ⁺⁺	0.65								
Cl	Fe ⁺⁺⁺	0.83								
			1.3424	1.3423	1.3422	1.3421	1.3420	1.3419	1.3414	1.3409
	Ni ⁺⁺	0.325								
Cl	Fe ⁺⁺⁺	0.415								
			1.3407	1.3406	1.3405	1.3403	1.3402	1.3401	1.3396	1.3390
	Ni ⁺⁺	0.65								
NO ₃	Fe ⁺⁺⁺	1.20								
			1.3413	1.3412	1.3411	1.3410	1.3409	1.3408	1.3403	1.3396
	Co ⁺⁺	0.90								
NO ₃	Fe ⁺⁺⁺	0.60	1.3407	1.3405	1.3404	1.3403	1.3402	1.3401	1.3396	1.3390
	Co ⁺⁺	0.90								
NO ₃	Fe ⁺⁺⁺	1.20								
	Co ⁺⁺	0.45	1.3420	1.3419	1.3418	1.3417	1.3416	1.3415	1.3410	1.3404
Fe ⁺⁺⁺	Cl	0.55								
	SO ₄	1.34	1.3437	1.3436	1.3435	1.3434	1.3433	1.3432	1.3426	1.3319
	NO ₃	0.80								
Mn ⁺⁺	Cl	0.42								
	SO ₄	0.50	1.3383	1.3382	1.3380	1.3378	1.3376	1.3375	1.3370	1.3365
	NO ₃	0.60								
Ni ⁺⁺	Cl	0.44								
	SO ₄	0.51	1.3385	1.3384	1.3383	1.3382	1.3381	1.3380	1.3374	1.3368
	NO ₃	0.61								
Co ⁺⁺	Cl	0.44								
	SO ₄	0.51	1.3387	1.3386	1.3385	1.3384	1.3383	1.3382	1.3376	1.3370
	NO ₃	0.60								
Cr ⁺⁺⁺	Cl	0.11								
	SO ₄	0.27	1.3371	1.3370	1.3369	1.3368	1.3367	1.3366	1.3361	1.3355
	NO ₃	0.16								



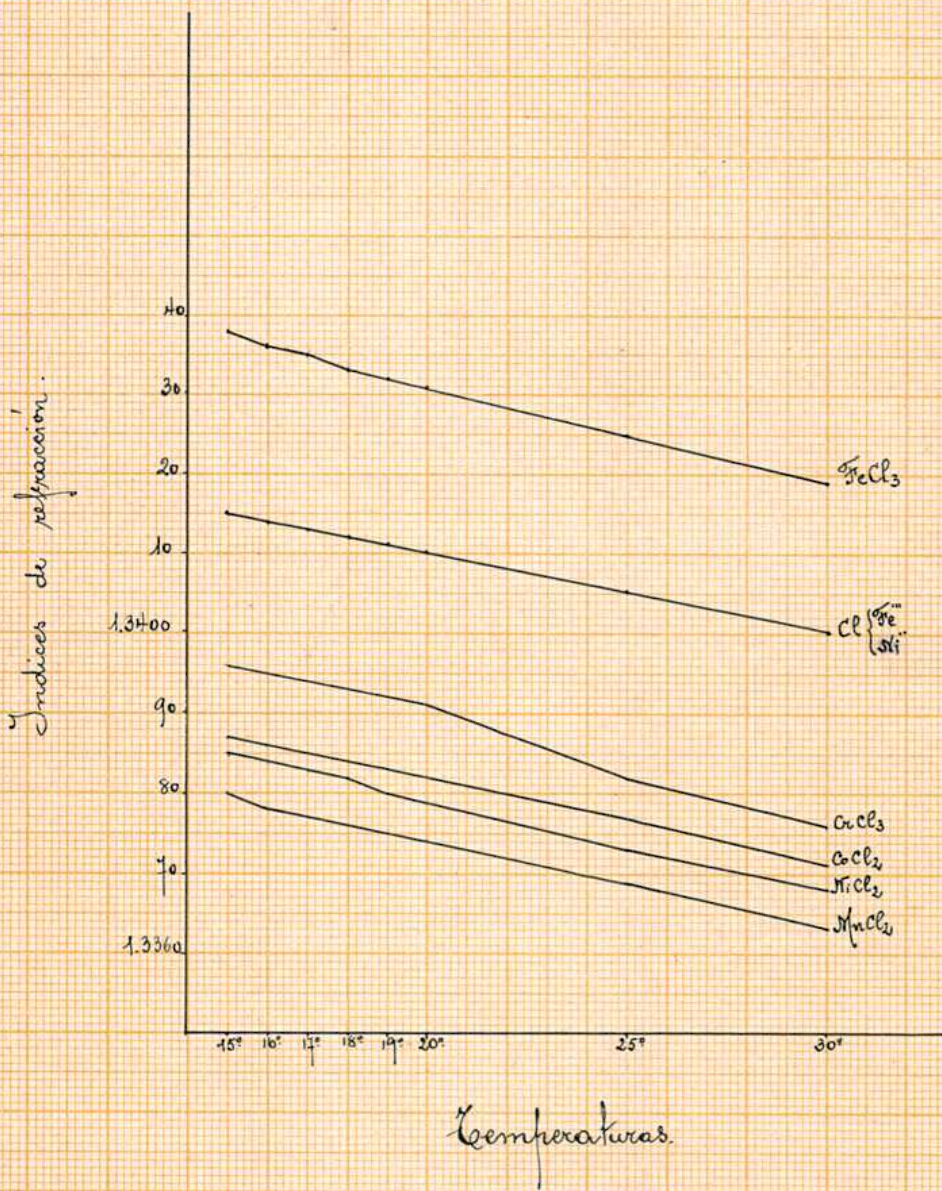
Concentración de la sal en grs por litro de solución

I

III

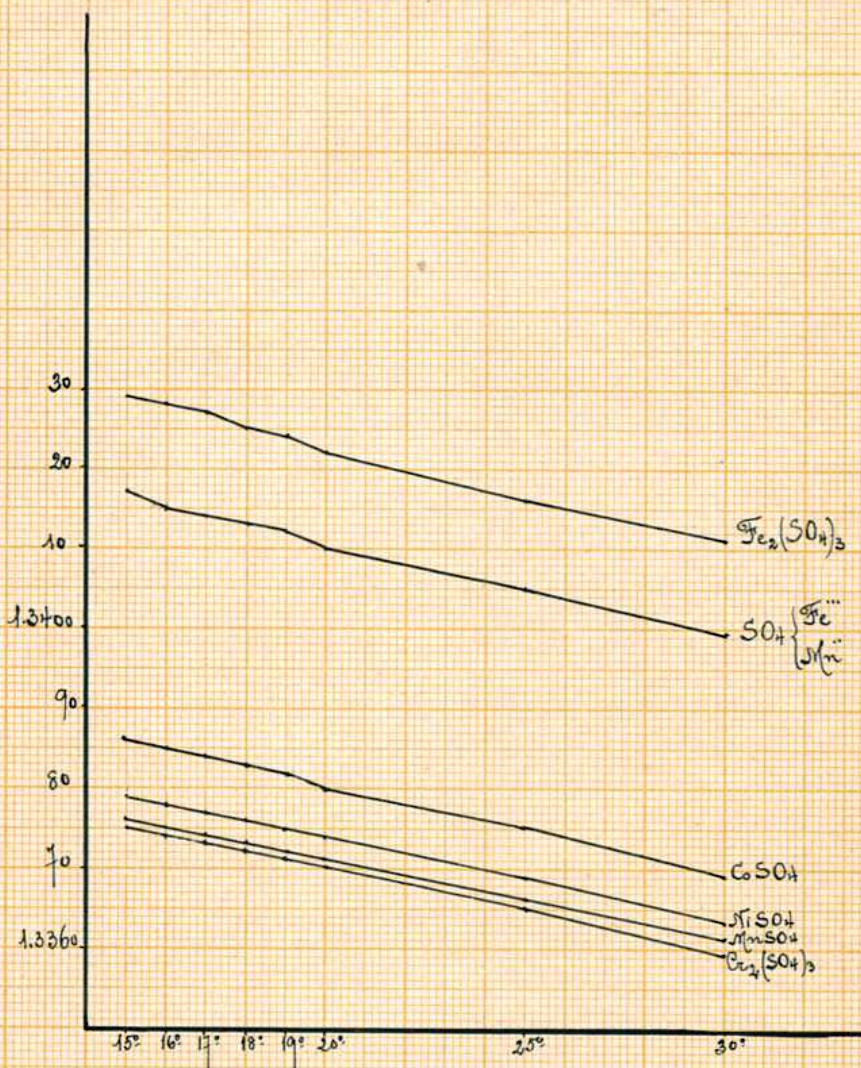


IV



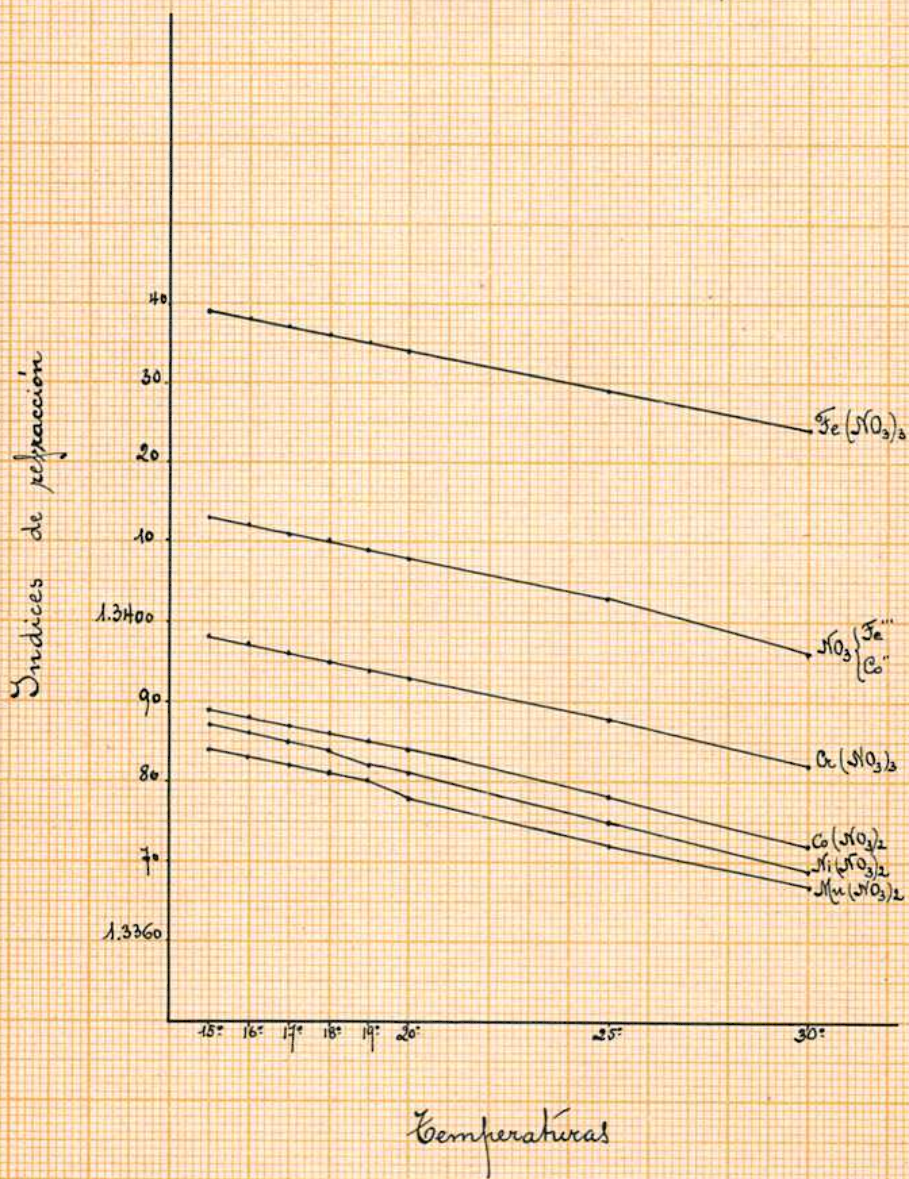
V

Indice de réfraction

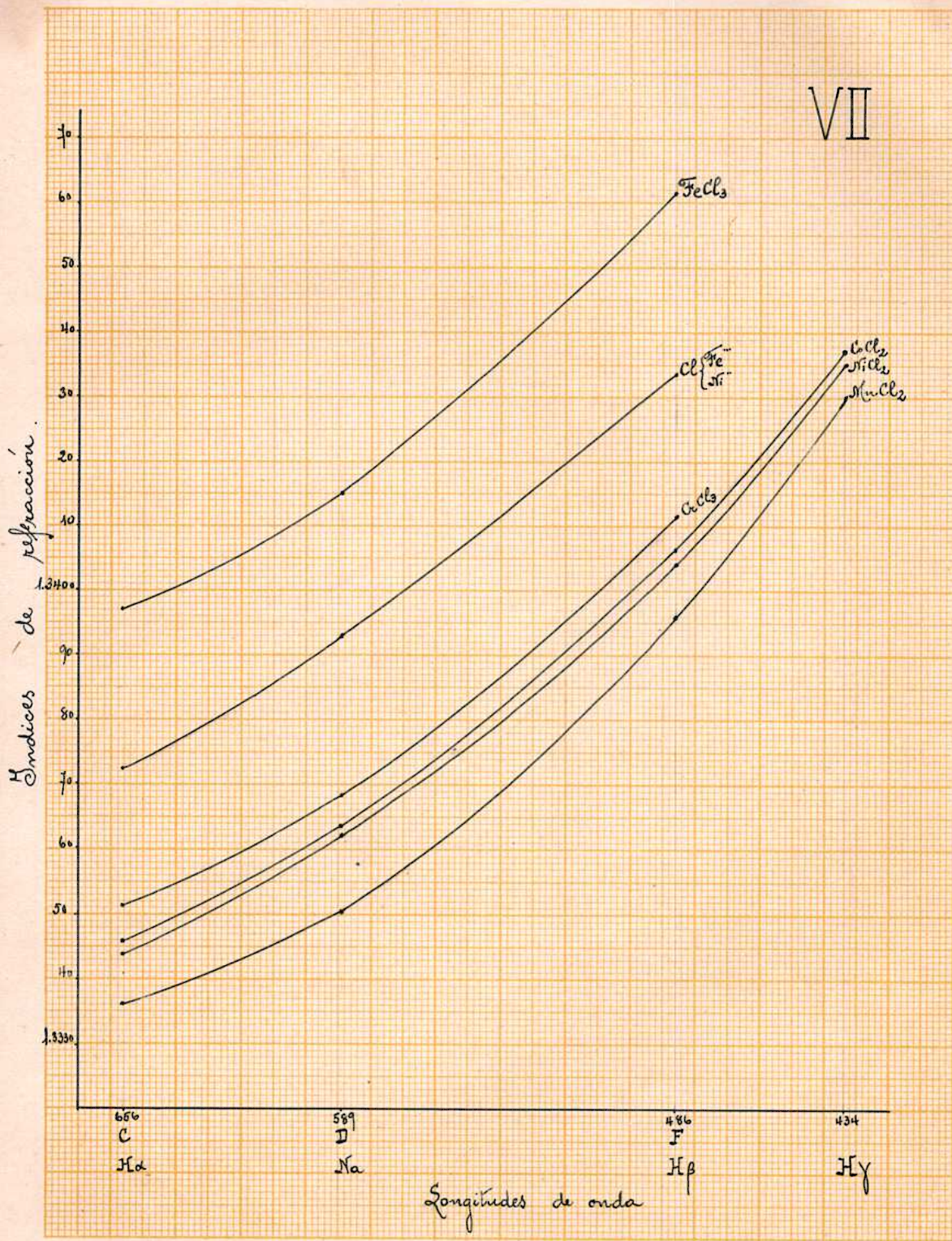


Température

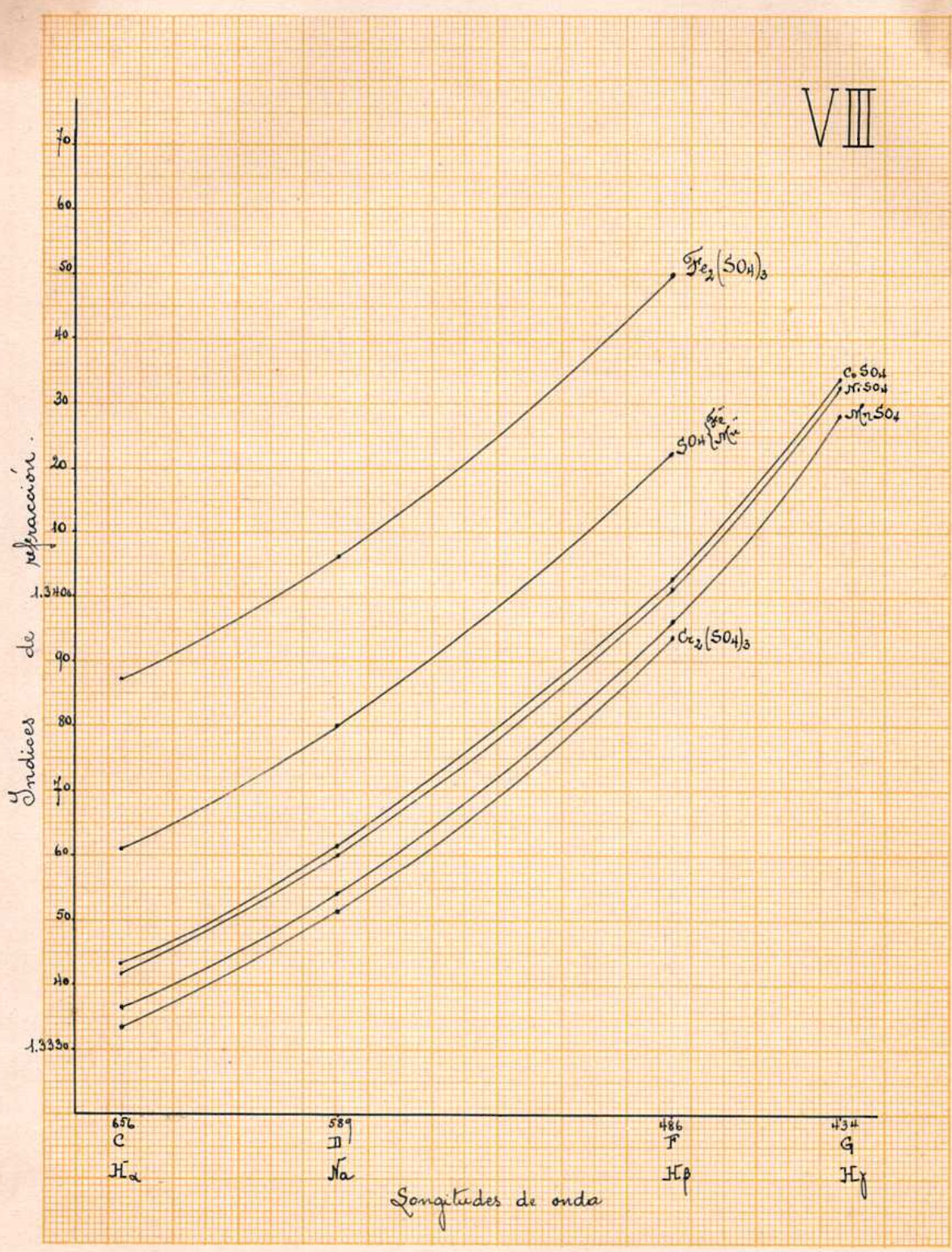
VI



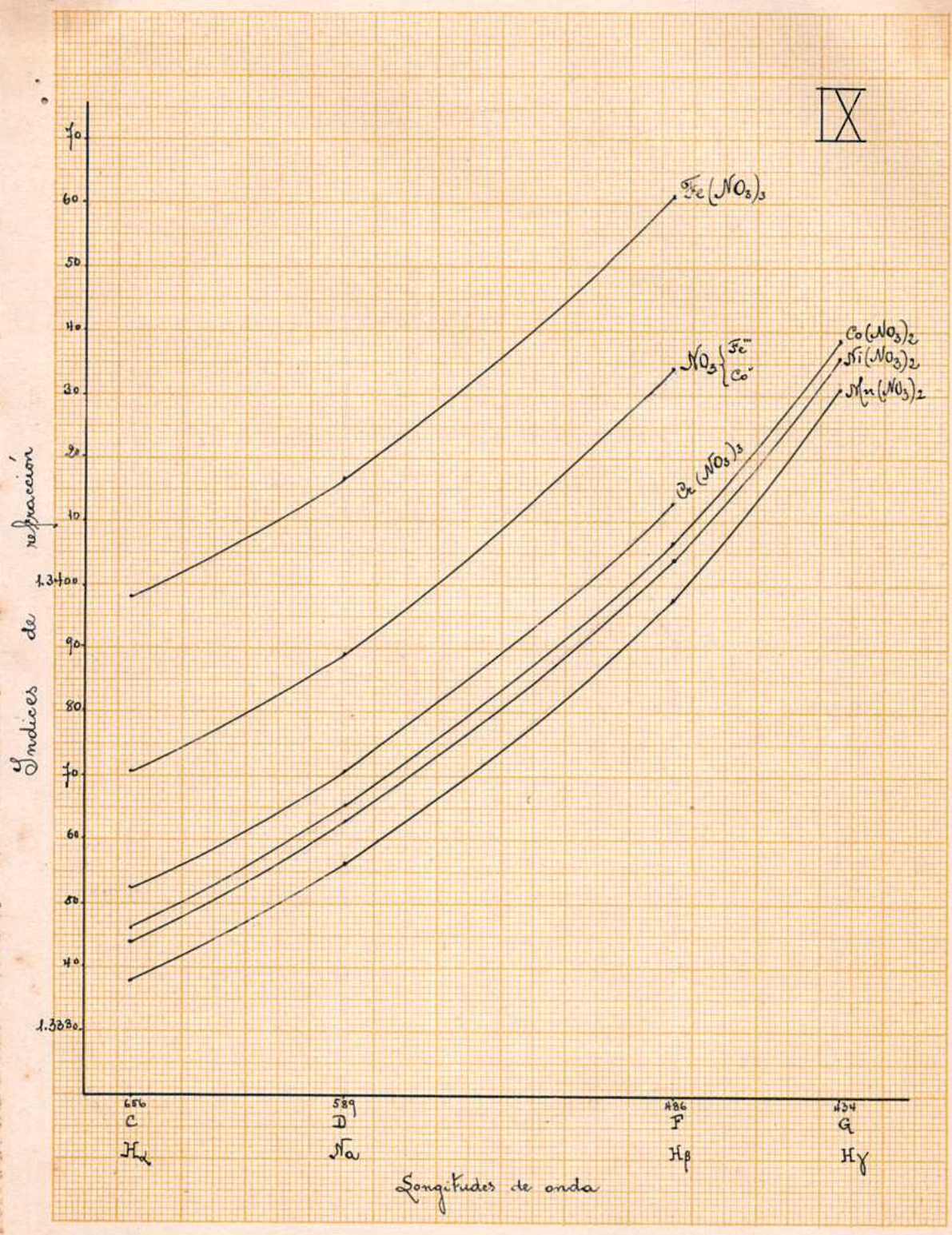
VII



VIII



IX



... con la dilución. Por otra parte, el índice de absorción de los rayos X depende de la longitud de onda y de la temperatura. En la que se refiere a la temperatura, resulta que el índice de absorción de los rayos X disminuye al aumentar la temperatura. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, las moléculas de la sustancia se agitan y se separan, lo que reduce la densidad de la sustancia y, por lo tanto, el índice de absorción de los rayos X.

INTERPRETACION DE RESULTADOS

Examinando las tablas y curvas correspondientes llegamos á establecer que el índice de refracción de las soluciones de cloruros, nitratos y sulfatos de las sales estudiadas, crecen progresivamente con la concentración.-

En las soluciones de cloruros de Co, Ni y Mn que poseen un peso molecular bastante cercano, se disponen por orden de tal manera que observamos un índice de refracción mayor en el de Co, luego siguen el de Ni y despues el de Mn, lo mismo sucede para los nitratos y sulfatos.-

Si se clasificara por orden de refringencia, los iones electro-positivos se colocan en el orden que sigue para los cloruros:

Soluciones $\frac{N}{10}$ (A) Fe, Co, Ni, Mn.

para las (B) Cr, Fe, Co, Ni, y Mn.

Para los nitratos A: Fe, Co, Ni, y Mn. y para las (B) Cr, Fe, Co, Ni y Mn.

En el caso de los sulfatos seria:

Soluciones A. Fe, Co, Ni y Mn; en las soluciones (C) Fe, Co, Ni, Cr, Mn.

En las mezclas de $\text{NO}_3 \left\{ \begin{matrix} \text{Fe}^{+++} \\ \text{Co}^{++} \end{matrix} \right.$. $\text{SO}_4 \left\{ \begin{matrix} \text{Fe}^{+++} \\ \text{Mn}^{++} \end{matrix} \right.$ y $\text{Cl} \left\{ \begin{matrix} \text{Fe}^{+++} \\ \text{Ni}^{++} \end{matrix} \right.$ se observa que

las curvas llegan á un punto máximo (índice de refracción mayor) que corresponde á aquella en la cual se ha mezclado 1 parte de solución A de Fe con la $\frac{1}{2}$ de la solución A de la sal correspondiente á cada una de ellas.

Los índices han sido siempre aproximados á la sal anhidra. En general, podemos decir que la constante de refracción aumenta con la dilución. Por otra parte, el índice n, varia en el sentido de la densidad.

En lo que se refiere á la temperatura, vemos que va decreciendo paulatinamente á medida que la temperatura aumenta, de modo que la representación gráfica es en unos casos de una línea

recta en otras ofrece una pequeña desviación

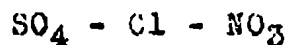
En las determinaciones hechas en el refractómetro de Pulfrich, notamos para las mismas soluciones un índice de refracción inferior al obtenido por el de Féry; se vé, la influencia que la longitud de onda ejerce sobre el índice, el cual aumenta á medida que la longitud de onda disminuye. Las curvas presentan su concavidad hacia los índices.

C O N C L U S I O N E S

Del estudio del índice de refracción de las soluciones de cloruros, sulfatos y nitratos de las sales de Fe^{III}, Cr^{III}, Co^{II}, Ni^{II} y Mn^{II} se puede concluir que:

El índice de refracción crece regularmente con la concentración. Este crecimiento es menos rápido que las concentraciones, lo que puede verse por las curvas construidas con mis resultados.

Si dejamos constante la base y se busca la influencia del radical electro-negativo sobre la variación del índice, se tiene por orden de refringencia creciente:



Para cada una de las sales estudiadas. No hay, entonces, ninguna relación entre el crecimiento de los índices de las soluciones y el crecimiento del peso molecular de los iones electro-negativos.

El índice de refracción decrece con el aumento de la temperatura; lo mismo sucede con respecto á la longitud de onda.

En la mezcla de 3 sales de una misma base, el índice de refracción está comprendido entre el de ellas y en general más próximo al del cloruro.

LUCRECIA M. BLANC

Lucrecia M. Blanc