

V

LAS CONSTANTES ÓPTICAS DE LA MOLECULA DE SACAROSA
SU «FORMA GEOMÉTRICA»

POR EL DOCTOR ENRIQUE LOEDEL PALUMBO

RESUMÉ

Les constantes optiques de la molécule de saccharose : sa « forme géométrique ». — Dans cet article il s'agit de déterminer les constantes optiques de la molécule de saccharose en profitant des mesures de l'index de réfraction, de la polarisation circulaire et de la depolarisation de la lumière de Tyndall dans les solutions aqueuses de la dite substance.

L'index de réfraction fut mesuré pour sept concentrations différentes et pour les lignes plus brillantes du helium, ainsi que pour la ligne D du sodium (tables I à VIII). Obtenues ces valeurs et utilisant comme formule interpolatrice la (20), dans laquelle furent calculées les constantes par la méthode des carrés minimes, on procède au calcul de l'index absolu de réfraction (table IX). Avec ces données et par moyen des (9) et (10) on calcule les invariants g et g_0 de la molécule du sucre et de l'eau respectivement, connaissant ainsi le moment électrique originé dans la molécule par la force excitative égale à l'unité (table XIII). Par la formule (22') on calcule la longitude de l'onde qui correspond à la fréquence propre du dipole moléculaire et on trouve $\lambda_0 = 832,84$ U. A., confirmant, en plus, qu'il suffit de prendre de la (22) un seul terme pour exprimer parfaitement les renseignements expérimentales, notant que cela ne conduit pas nécessairement à considérer symétriquement sphérique la molécule, en vue de que la fréquence calculée ainsi est une moyenne du type fourni par la (23). Finalement on compare nos mesures avec celles de O. D. Schönrock, concordantes les deux, quoique par les notes semble s'accomplir avec plus d'exactitude la loi de Lorentz et Lorenz (fig. 2).

En ce qui concerne à la polarisation circulaire nous profitons des renseignements expérimentales qu'existent à ce sujet, combinés ; avec les notes sur la réfraction confrontés par la théorie, en nous servant de la formule de Gans (13) (tables XV, XVI et XVII) l'on perçoit que tandis que la formule théorique répond et explique la dispersion de la polarisation circulaire d'une manière satisfaisante, n'arrive pas de même pour ce qui concerne à la concentration de la solution, et, méprisant ces discordances, on calcule l'invariante b , défini en (6) à l'aide des (14) et (15).

De la comparaison de b avec g et observant les formules (6) et (7) on prévoit que l'activité de la substance aura peu d'influence dans la depolarisation de la lumière de Tyndall.

Avec la (13) on calcule de nouveau λ_0 , obtenant la valeur $\lambda_0 = 1318$ U. A., qui ne concorde pas avec la valeur déterminée par la réfraction, dû à que la fréquence que l'on trouve est la moyenne de la formule (23). En ce qui concerne la depolarisation de la lumière de Tyndall elle se déduit en partant de la formule (3) à la (6) établies par Gans, la (7) qui relie l'angle de depolarisation avec l'azimut du plan de silization de la lumière incidente et se confirme expérimentalement dite formule (table XX, fig. 3).

On signale, finalement, que, d'accord avec les valeurs mesurées de la depolarisation de la lumière de Tyndall, la molécule de sucre devienne plus sphérique de ce que semblerait être d'accord aux mesures de Gans, malgré qu'on devrait les considérer comme helicoidalement tordues pour expliquer, premièrement, la depolarisation de la lumière latéralement diffractée, et secondement, la polarisation circulaire.

LAS CONSTANTES ÓPTICAS DE LA MOLÉCULA DE SACAROSA

SU «FORMA GEOMÉTRICA» (1)

Nos proponemos en este trabajo, calcular las constantes ópticas de la molécula de sacarosa partiendo de las medidas del índice de refracción, de la polarización circular y de la depolarización de la luz de Tyndall en soluciones acuosas de dicha substancia.

Como por otra parte puede atribuírsele cierto significado geométrico a las mencionadas constantes, quedará así individualizada, de cierto modo la forma geométrica de la molécula.

Según Born (2) y Gans (3) considerando que la molécula esté constituida por cargas positivas y negativas que ejercen entre sí acciones mutuas y asignando por otra parte dimensiones finitas a la molécula, el momento eléctrico \mathbf{P} , originado en la misma y que es suma de \mathbf{P}' y \mathbf{P}'' , está ligado a la fuerza excitadora \mathbf{K} por las relaciones :

$$\begin{aligned} P_x' &= g_{11}K_x + g_{12}K_y + g_{13}K_z \\ P_y' &= g_{21}K_x + g_{22}K_y + g_{23}K_z \\ P_z' &= g_{31}K_x + g_{32}K_y + g_{33}K_z \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} P_x'' &= i[K_y(a_{31}S_x + a_{32}S_y + a_{33}S_z) - K_z(a_{21}S_x + a_{22}S_y + a_{23}S_z)] \\ P_y'' &= i[K_z(a_{11}S_x + a_{12}S_y + a_{13}S_z) - K_x(a_{31}S_x + a_{32}S_y + a_{33}S_z)] \\ P_z'' &= i[K_x(a_{21}S_x + a_{22}S_y + a_{23}S_z) - K_y(a_{11}S_x + a_{12}S_y + a_{13}S_z)]. \end{aligned} \quad (2)$$

(1) Resumen del trabajo de tesis presentado a la Facultad de ciencias fisicomatemáticas de la Universidad nacional de La Plata para optar al título de doctor en física.

(2) M. BORN, *Ann. Phys.* (4), **55**, página 177, 1918.

(3) R. GANS, *Contribución al estudio de las ciencias*, tomo III, página 253, Universidad nacional de La Plata, 1923.

Son, pues, 6 componentes del tensor simétrico g_{ik} y 9 del antisimétrico a_{ik} significando S el vector de valor absoluto r en dirección normal a la onda. Sería pues necesario para el conocimiento completo de la molécula la determinación de estas 15 constantes pero como la orientación de cada una de ellas es arbitraria, un pequeño número de invariantes, combinaciones de las mencionadas constantes, podrá fijar el comportamiento óptico de la substancia.

Es así que se encuentra para los valores medios cuadráticos de los componentes del momento eléctrico las expresiones (cuando la onda se propaga en la dirección de las x):

$$\begin{aligned} [P_x^2] &= \frac{1}{15} (g^2 - 3G + b^2 - 3B + 5C) ([K_y^2] + [K_z^2]) \\ [P_y^2] &= \frac{1}{15} (3g^2 - 4G) [K_y^2] + \frac{1}{15} (g^2 - 3G + 3b^2 - 4B) [K_z^2] \\ [P_z^2] &= \frac{1}{15} (g^2 - 3G + 3b^2 - 4B) [K_y^2] + \frac{1}{15} (3g^2 - 4G) [K_z^2]. \end{aligned} \quad (3)$$

Siendo :

$$\begin{aligned} g &= g_{11} + g_{22} + g_{33} \\ G &= g_{22}g_{33} + g_{33}g_{11} + g_{11}g_{22} - (g_{23}^2 + g_{31}^2 + g_{12}^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Descomponiendo además el tensor antisimétrico a_{ik} en un simétrico b_{ik} y en un antisimétrico c_{ik} tal que

$$a_{ik} = b_{ik} + c_{ik} \quad b_{ik} = b_{ki} \quad c_{ik} = -c_{ki}$$

las invariantes b , B y C son :

$$\begin{aligned} b &= b_{11} + b_{22} + b_{33} \\ B &= b_{22}b_{33} + b_{33}b_{11} + b_{11}b_{22} - (b_{23}^2 + b_{31}^2 + b_{12}^2) \\ C &= c_{23}^2 + c_{31}^2 + c_{12}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Para substancias en solución las relaciones que substituyen a las (3) son :

$$\begin{aligned} [P_x^2] &= \frac{4\pi}{c} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4 A_3 (I_h^0 + I_v^0) \\ [P_y^2] &= \frac{4\pi}{c} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4 (A_4 I_h^0 + A_2 I_v^0) \\ [P_z^2] &= \frac{4\pi}{c} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^4 (A_2 I_h^0 + A_4 I_v^0). \end{aligned} \quad (6)$$

Siendo ε la constante dieléctrica-óptica de la substancia y siendo los Λ :

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= \frac{1}{15} [(3g^2 - 4G) - 2n(\Gamma + gg') + n^2(3g'^2 - 4G')] \\ \Lambda_2 &= \frac{1}{15} [(g^2 - 3G) - n(3\Gamma - gg') + n^2(g'^2 - 3G) + (3b^2 - 4B)] \quad (7) \\ \Lambda_3 &= \frac{1}{15} [(g^2 - 3G) - n(3\Gamma - gg') + n^2(g'^2 - 3G) + b^2 - 3B + 5C] \end{aligned}$$

refiriéndose el acento al solvente puro y siendo a su vez Γ :

$$\Gamma = g_{11}g_{11}' + g_{22}g_{22}' + g_{33}g_{33}' + 2(g_{23}g_{23}' + g_{31}g_{31}' + g_{12}g_{12}') \quad (7')$$

n expresa además el número de moléculas del solvente desalojadas por la disolución de una molécula del cuerpo disuelto.

Además, la ley de Lorentz y Lorenz ⁽¹⁾ para soluciones vendrá expresada si hay N moléculas del cuerpo disuelto por centímetro cúbico :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} N (g - ng'), \quad (8)$$

e introduciendo la concentración c de la solución y las densidades ρ y ρ_0 de la solución y del solvente puro respectivamente resulta, tomando ahora el índice de refracción $\nu = \sqrt{\varepsilon}$:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\rho} = AC + \frac{\nu_0^2 - 1}{\nu_0^2 + 2} \frac{1}{\rho_0} (1 - C), \quad (9)$$

donde A depende sólo de la longitud de onda como los g , y llamando R_0 a $\frac{\nu_0^2 - 1}{\nu_0^2 + 2} \frac{1}{\rho_0}$ se obtiene, introduciendo los pesos moleculares y el número N_0 de Avogadro :

$$\begin{aligned} g' &= \frac{3M_0 R_0}{4\pi N_0} \\ g &= \frac{3MA}{4\pi N_0}. \end{aligned} \quad (10)$$

Vemos, pues, que la medida de ν da un método para la determinación de g y g' . En lo que se refiere a la dispersión se encuentra para las g expresiones del tipo

$$g_{11} = \sum_i \frac{\Lambda_i}{\omega_i^2 - \omega^2}, \quad (11)$$

⁽¹⁾ H. A. LORENTZ, *The theory of electrons*, Leipzig, 1909.

y análogamente para g_{22} y g_{33} , de aquí que el invariante g tendrá la misma forma.

Para la dispersión de la rotación específica del plano de polarización encuentra Gans ⁽¹⁾ la expresión siguiente :

$$[z] = \frac{\varphi}{l} = \frac{4\pi^3}{3\lambda_0^2} \sum_j \frac{H_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \cdot N \cdot \frac{\nu}{\nu^2 + 2} \quad (12)$$

la cual puede escribirse, si se toma un solo término de la suma :

$$[z] = \frac{H(\nu^2 + 2)}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (13)$$

donde H es una constante vinculada a h , constante propia de la molécula, por la expresión :

$$H = h \frac{\pi N_0 \lambda_0^2}{100 \cdot q \cdot c^2 M} \quad (14)$$

En la que q ⁽²⁾ es la concentración, N_0 el número de Avogadro y M el peso molecular de la substancia. Además la constante h está vinculada al invariante b por la expresión :

$$b = h \frac{\lambda_0^2}{4\pi c^2} \cdot \frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \cdot \frac{\nu}{\nu^2 + 2} \quad (15)$$

Aprovecharemos ahora las expresiones (6) para deducir de ellas una relación sencilla que vincule el azimut α del plano de vibración, respecto del vertical, de la luz incidente, cuando ésta está polarizada rectilíneamente, con el grado de depolarización Δ definido :

$$\Delta = \frac{[P_x^2]}{[P_y^2]} = \operatorname{tg}^2 \hat{z}. \quad (16)$$

Por lo dicho será :

$$I_v = I_0 \cos^2 \alpha \quad I_H = I_0 \sin^2 \alpha$$

dividiendo la segunda por la primera de las (6) resulta

$$\operatorname{cotg}^2 \hat{z} = a \cos^2 \alpha + b \sin^2 \alpha$$

⁽¹⁾ R. GANS, 25, *Phys. (3)*, 28, 164, 1924.

⁽²⁾ Con q designamos la concentración en volumen.

siendo :

$$a = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_3}, \quad b = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_3}$$

transformable fácilmente en esta otra

$$\cotg^2 \vartheta = H + K \cos 2\alpha \quad (17)$$

siendo

$$H = \frac{a + b}{2}, \quad K = \frac{a - b}{2},$$

si la substancia no es activa $\Lambda_3 = \Lambda_2$ y

$$H - K = 1. \quad (18)$$

El resumen presentado aquí de la parte teórica nos permitirá comprender el significado de las constantes que hemos determinado experimentalmente, por lo cual pasaré a dar el resultado de las medidas.

a) REFRACCIÓN. — He usado para la medida del índice de refracción de soluciones de sacarosa un goniómetro cuyo limbo está dividido de 10 en 10 minutos, teniendo los anteojos de lectura del mismo un micrómetro ocular dividido en 10 partes, pudiendo entonces leer directamente el minuto y apreciando a «ojo» las fracciones. El ángulo del prisma que medía para cada observación por la circunstancia de estar sujetos los cristales plano-paralelos de las caras a presión, ha oscilado entre los siguientes valores extremos :

$$60^{\circ}04'55'' \quad \text{y} \quad 60^{\circ}04'30''.$$

Se ha medido el índice de refracción para 7 soluciones distintas cuyas concentraciones variaban entre 19,5 por ciento y 61 por ciento y para las rayas más brillantes del helio así como también para la línea D del sodio.

La concentración la determinaba indirectamente, pues medía la densidad por medio del picnómetro, y calculaba aquella, usando las tablas correspondientes de Landolt y Börnstein (1).

Usé en las medidas dos picnómetros cuya capacidad era aproximadamente de 25 y 60 centímetros cúbicos.

He tomado siempre la temperatura de la solución en el momento de la medida así como también la temperatura y la presión del aire para poder conocer el índice absoluto de la solución y reducirlo a una tempe-

(1) LANDOLT Y BÖRNSTEIN, tomo I, página 463.

ratura fija, que he tomado de 20°. Dicha reducción la efectuaba teniendo en cuenta que para determinada concentración vale

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \text{constante}$$

y de aquí

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\rho (\nu^2 - 1) (\nu^2 + 2)}{6\rho \nu}, \quad (19)$$

donde $\Delta\rho$ expresa la variación de la densidad con la temperatura que sacaba de las tablas ya citadas de Landolt y Börnstein.

Los valores de ν observados, los corregía en el sentido de los cuadrados mínimos, usando como fórmula interpolatoria la de Hartman y aplicando el método de los menores cuadrados dos y hasta tres veces según los casos.

En la tablas siguientes doy los valores observados de ν , los calculados como se ha dicho por la fórmula de Hartman corrigiendo sus constantes por el método de Gauss, las diferencias entre aquéllos y éstos, que indico con η , y por fin el valor de ν a 20° para las siete soluciones que hemos observado, indicando para cada una la densidad observada, la concentración, su densidad reducida a 20° y también la temperatura del ambiente en que se medía ν . No indico la presión atmosférica por la circunstancia de que sus apartamientos con la normal han sido siempre pequeños, en forma que puede prescindirse de ella para calcular luego los índices absolutos.

TABLA I

Densidad a 13° = 1,08062 Concentración = C = 19,5617
Densidad a 20° = D²⁰ = 1,079007 Temperatura = 16°

λ	ν obs.	ν calc.	$\eta \cdot 10^5$	ν_{20°
7065.5	1,36048	1,360639	—	1,360227
6678.4	1,36149	1,361478	+1,2	1,361065
5893.0	1,36363	1,363642	-1,2	1,363226
5875.9	1,36372	1,363701	+1,9	1,363284
5015.7	1,36718	1,367226	-4,6	1,366805
4713.3	1,36893	1,368925	+0,5	1,368502
4471.6	1,37056	1,370537	+2,3	1,370112

$$\nu_0 = 1,349571; \quad A = 60,8150; \quad \lambda_0 = 1571,0.$$

TABLA II

$$D_{21^\circ} = 1,08572 \quad C = 21,1403$$

$$D_{20^\circ} = 1,086031 \quad T = 19^\circ$$

λ	ν obs.	ν calc.	$r \cdot 10^5$	ν_{20°
706	1,36208	1,362096	-1,6	1,361969
667	1,36299	1,362969	+2,1	1,362842
589	1,36522	1,365207	+1,3	1,365079
587	1,36526	1,365265	-0,5	1,365137
501	1,36886	1,368872	-1,2	1,368743
447	1,37221	1,372214	-0,4	1,372083

$$\nu_0 = 1,350310; \quad A = 66,1890; \quad \lambda_0 = 1447,9.$$

TABLA III

$$D_{15^\circ 8} = 1,11714 \quad C = 27,63617$$

$$D_{20^\circ} = 1,115797 \quad T = 15^\circ 3$$

λ	ν obs.	ν calc.	$r \cdot 10^5$	ν_{20°
706	1,37413	1,374149	-1,9	1,373582
667	1,37508	1,375049	+3,1	1,374480
589	1,37731	1,377351	-4,1	1,376778
587	1,37743	1,377410	+2,0	1,376837
501	1,38108	1,381102	-2,2	1,380522
471	1,38289	1,382854	+3,6	1,382271
447	1,38450	1,384501	-0,1	1,383915

$$\nu_0 = 1,361858; \quad A = 69,7408; \quad \lambda_0 = 1391,57.$$

TABLA IV

$$D_{12^{\circ}8} = 1,14595 \quad C = 33,23326$$

$$D_{20^{\circ}} = 1,142591 \quad T = 13^{\circ}5$$

λ	ν obs.	ν calc.	$\eta \cdot 10^5$	$\nu_{20^{\circ}}$
706	1,38408	1,384110	-3,0	1,383258
667	1,38506	1,385031	+2,9	1,384176
589	1,38740	1,387380	+2,0	1,386518
587	1,38743	1,387440	-1,0	1,386578
501	1,39119	1,391189	+0,1	1,390318
471	1,39292	1,392962	-4,2	1,392087
447	1,39466	1,394624	+3,6	1,393745

$$\nu_0 = 1,371411; \quad A = 72,72791; \quad \lambda_0 = 1338,57.$$

TABLA V

$$D_{14^{\circ}2} = 1,15808 \quad C = 35,9362$$

$$D_{20^{\circ}} = 1,155123 \quad T = 16^{\circ}$$

λ	ν obs.	ν calc.	$\eta \cdot 10^5$	$\nu_{20^{\circ}}$
706	1,38922	1,389273	-5,3	1,388722
667	1,39022	1,390187	+3,3	1,389635
589	—	1,392523	—	1,391967
587	1,39262	1,392583	+3,3	1,392027
501	1,39635	1,396350	0,0	1,395787
471	1,39814	1,398141	-0,1	1,397576
447	1,39986	1,399827	+3,3	1,399259
396	1,40436	1,404405	-4,5	1,403828

$$\nu_0 = 1,376870; \quad A = 69,9845; \quad \lambda_0 = 1423,11.$$

TABLA VI

$$D_{21^\circ} = 1,239115 \quad C = 51,84901$$

$$D_{20^\circ} = 1,239802 \quad T = 24^\circ 5'$$

λ	ν obs.	ν calc.	$\eta \cdot 10^5$	ν_{20°
706	—	1,420037	—	1,420834
667	1,42098	1,420983	-0,3	1,421782
589	—	1,423430	—	1,424233
587	1,42349	1,423493	-0,3	1,424296
501	1,42750	1,427501	-0,1	1,428314
492	1,42807	1,428062	+0,8	1,428877
471	1,42949	1,429439	+5,1	1,430257
447	1,43128	1,431283	-0,3	1,432105

$$\nu_0 = 1,407668; \quad A = 67,36767; \quad \lambda_0 = 1618,86.$$

TABLA VII

$$D_{21^\circ} = 1,291892 \quad C = 61,00807$$

$$D_{20^\circ} = 1,292388 \quad T = 25^\circ$$

λ	ν obs.	ν calc.	$\eta \cdot 10^5$	ν_{20°
706	1,44008	1,440092	-1,2	1,441064
667	1,44110	1,441083	+1,7	1,442057
589	—	1,443637	—	1,444618
587	1,44372	1,443703	+1,7	1,444684
501	1,44784	1,447859	-1,9	1,448851
492	1,44841	1,448440	-3,0	1,449434
471	1,44987	1,449858	+1,2	1,450856
447	1,45177	1,451753	+1,7	1,452755

$$\nu_0 = 1,426983; \quad A = 72,37155; \quad \lambda_0 = 1551,85.$$

En todas estas tablas se han indicado también los valores de las constantes ν_0 , A, λ_0 de la fórmula

$$\nu - \nu_0 = \frac{A}{\lambda - \lambda_0} \quad (20)$$

con que se obtienen los valores calculados de ν .

A partir de estos valores y tomando como índice de refracción del aire para las correspondientes longitudes de onda, los que se consignan a

continuación, calculados por interpolación gráfica partiendo de los datos de Dickey (1) y Meggers y Peters (1) :

TABLA VIII

λ	$(\nu - 1) 10^7$
706	2901
668	2905
656	2907
589	2916
588	2916
502	2932
492	2935
486	2937
471	2941
447	2951
396	2978

podremos calcular el índice de refracción absoluto de nuestras soluciones, una vez que hayamos obtenido los valores del índice de refracción del aire a las temperaturas en que se ha medido ν , lo que obtenemos aplicando la conocida fórmula

$$\nu - 1 = (\nu_0 - 1) \frac{P}{760 (1 + 0,00366t)} \quad (21)$$

Como para el cálculo de las constantes moleculares, que es lo que vamos persiguiendo, necesitamos además conocer el índice de refracción del solvente puro, en nuestro caso el agua, obtengo los valores correspondientes de Elatow (2) que indica valores de ν desde $\lambda = 214$ hasta la línea D del sodio, $\lambda = 589$; y de Wiedeman (3) que da ν desde $\lambda = 589$ hasta $\lambda = 768$. Con estos datos hallo los que corresponden para las líneas que necesito por interpolación usando la fórmula interpolatoria de Hartman, tantas veces empleada.

En la tabla IX se consignan los valores absolutos del índice de refracción a la temperatura de 20° habiendo agregado por interpolación los valores correspondientes a las líneas F (4861,5) y C (6563,0) del cadmio para poder luego comparar mis medidas con las de Schönrock (4).

(1) LANDOLT y BÖRNSTEIN, tablas II, página 960.

(2) *Ann. Phys.*, 61, página 546.

(3) LANDOLT, tablas, II, página 955.

(4) *Theorie des Zuckerrefractometers*, 1922.

TABLA IX

Densidad a 20°	0,998232	1,079007	1,086031	1,115797	1,142591	1,155123	1,239802	1,292388
Concentración (Flatow)	0 %	19,5617	21,1403	27,63617	33,23326	35,9362	51,84901	61,00807
$\lambda = 706$	1,330513	1,360600	1,362338	1,373960	1,383641	1,389103	1,421221	1,441447
668	1,331312	1,361438	1,363212	1,374850	1,384559	1,390016	1,422160	1,442440
656	1,331573	1,361714	1,363493	1,375154	1,384860	1,390315	1,422473	1,442764
589	1,333360	1,363601	1,365451	1,377158	1,386903	1,392350	1,424613	1,445003
587	1,333413	1,363659	1,365509	1,377218	1,386964	1,392411	1,424677	1,445070
501	1,336716	1,367184	1,369118	1,380906	1,390707	1,396174	1,428698	1,449240
492	1,337174	1,367677	1,369609	1,381416	1,391224	1,396695	1,429261	1,449823
486	1,337484	1,368010	1,369947	1,381761	1,391573	1,397048	1,429644	1,450218
471	1,338291	1,368882	1,370827	1,382656	1,392477	1,397964	1,430642	1,451246
447	1,339777	1,370494	1,372462	1,384302	1,394137	1,399649	1,432492	1,453148
396	1,343819	1,374932	1,376858	1,388758	1,398608	1,404223	1,437611	1,458374

En la siguiente tabla X se indican los valores de

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2\rho} = R$$

y

$$\frac{\nu_0^2 - 1}{\nu_0^2 + 2\rho_0} = R_0$$

de la fórmula de Lorentz y Lorenz calculados a partir de los datos de la tabla IX.

TABLA X

λ	C = 0 R . 10°	C = 19,5 R . 10°	C = 21,1 R . 10°	C = 27,6 R . 10°	C = 33,2 R . 10°	C = 35,9 R . 10°	C = 51,8 R . 10°	C = 61,0 R . 10°
706	204666	204845	204400	204651	204457	204796	204635	204508
667	205110	205272	204842	205086	204891	205223	205035	204908
656	205258	205413	204985	205234	205035	205362	205168	205038
589	206262	206374	205973	206212	205002	206312	206077	205937
587	206292	206403	206003	206241	206031	206340	206106	205964
501	208140	208199	207824	208038	207800	208092	207809	207636
492	208401	208446	208071	208286	208044	208334	208047	207869
486	208575	208615	208242	208454	208208	208498	208210	208026
471	209026	209057	208685	208889	208634	208924	208632	208438
447	209858	209875	209507	209687	209418	209706	209413	209197
396	212115	212120	211714	211847	211518	211824	211571	211279

De estos valores y por la (9) podremos sacar los de A :

$$A = \frac{R - R_0}{C} + R_0$$

que se consignan en la siguiente

TABLA XI

λ	C = 19,5 A . 10 ⁶	C = 21,1 A . 10 ⁶	C = 27,6 A . 10 ⁶	C = 33,2 A . 10 ⁶	C = 35,9 A . 10 ⁶	C = 51,8 A . 10 ⁶	C = 61,0 A . 10 ⁶	$\bar{A} \cdot 10^6$
706	205581	203408	204612	204037	205028	204605	204407	204530
667	205938	203843	205023	204451	205432	204965	204779	204920
656	206050	203966	205171	204587	205547	205084	204897	205035
589	206835	204933	206081	205479	206401	205905	205729	205908
587	206859	204963	206107	205507	206426	205931	205754	205934
501	208442	206645	207771	207117	208006	207502	207314	207538
492	208631	206840	207985	207327	208215	207718	207529	207748
486	208779	207000	208137	207470	208361	207871	207675	207898
471	209184	207413	208530	207846	208742	208266	208062	208286
447	209945	208198	209239	208534	209435	209000	208775	209014
396	212141	210219	211145	210318	211305	211066	210745	210989

Los valores que figuran en la última columna son los términos medios de los distintos valores de A para las diferentes concentraciones, lo cual es legítimo, pues al no observarse en A ninguna marcha sistemática justifica que se le considere como constante respecto a la concentración, tal como lo prevé la teoría.

Según ésta la dependencia del valor de A con λ viene dado por una expresión del tipo :

$$A = \sum \frac{K_i}{\left(1 - \frac{\lambda_{0i}^2}{\lambda^2}\right)} \quad (22)$$

donde, limitándonos a un solo término, la expresión de A será

$$A = K \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^{-1} \quad (22')$$

Con esta fórmula, y usando el método de los cuadrados mínimos obtengo para K y λ_0 los valores :

$$K = 0,201762, \quad \lambda_0 = 832,840 \text{ U. A.}$$

En la siguiente tabla XII consigno los valores medios de A de la XI y los calculados con las constantes anteriores, así como también las diferencias entre los mismos, que indico con η .

TABLA XII

λ	$\bar{\lambda} \cdot 10^5$	A calc. $\cdot 10^6$	$\gamma \cdot 10^5$	λ	$\bar{\lambda} \cdot 10^5$	A calc. $\cdot 10^6$	$\gamma \cdot 10^5$
706	20453	204605	-7,5	492	20775	207709	+4,1
667	20492	204949	-2,9	486	20790	207862	+3,8
656	20503	205064	-3,4	471	20829	208265	+2,5
589	20591	205874	+3,6	447	20901	209012	+0,2
587	20593	205898	+3,2	396	21099	211066	-8,6
501	20754	207483	+5,7				

La siguiente figura 1 da A en función de λ , la línea de puntos une las observaciones y la línea llena representa la curva teórica :

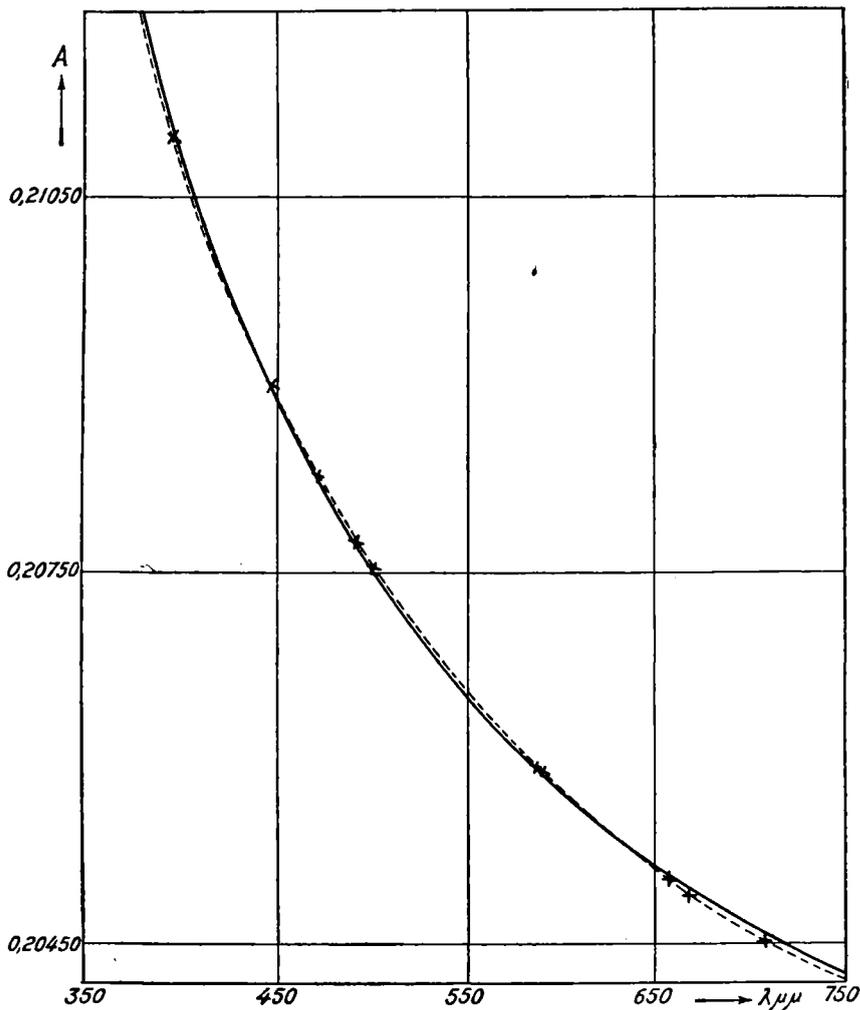


Fig. 1

Como se ve, la fórmula teórica se cumple perfectamente, puesto que las diferencias no alcanzan a una unidad de la cuarta decimal, aun cuan-

do la curva teórica es algo más cóncava que la real. Esta diferencia sistemática, aunque pequeña, podría inducirnos a intentar la representación de A suponiendo para la molécula por ejemplo, tres oscilaciones propias en lugar de una, pero dado que las diferencias apuntadas coinciden casi con los límites de exactitud de las medidas y que estas han sido efectuadas en una región muy lejana de la frecuencia propia (esta está muy hacia el ultravioleta) dicha representación, creemos, no nos conduciría a ningún resultado.

Por lo dicho, queda bien establecido, que aun cuando los datos experimentales se dejan representar bien por un solo término, no por ello habrá que atribuir a la molécula simetría esférica, pues el valor así determinado de la frecuencia propia es solamente un término medio *sui generis* del tipo :

$$\omega_0^2 = \frac{\sum \frac{1}{\omega_i^2}}{\sum \frac{1}{\omega_i^4}} \quad (23)$$

por lo cual no es absolutamente necesario que coincida con un valor real, tan es así, que, como veremos, el valor calculado de la frecuencia propia partiendo de la polarización circular es distinto al calculado partiendo de la refracción.

Con los datos que ya tenemos podemos calcular los invariantes g y g_0 correspondientes a la sacarosa y al agua respectivamente.

Tomo para M el valor $M = 342, 176$ y para M_0 , $M_0 = 18,016$; para N_0 el valor dado por Millickan: $N_0 = 6,06 \cdot 10^{23}$ y así resultan para g y g_0 , en función de λ , los valores que se consignan en la siguiente

TABLA XIII

λ	$R_0 \cdot 10^6$	$g_0 \cdot 10^{24}$	$A \cdot 10^6$	$g \cdot 10^{23}$
706	204666	1.44920	204605	2,75811
667	205110	1.45569	204949	2,76275
656	205258	1.45674	205064	2,76430
589	206262	1.46387	205874	2,77522
587	206292	1.46408	205898	2,77554
501	208140	1.47720	207483	2,79691
492	208401	1.47905	207709	2,79995
486	208575	1.48028	207862	2,80201
471	209026	1.48345	208265	2,80745
447	209858	1.48939	209012	2,81752
396	212115	1.50541	211076	2,84534

Sin excitación exterior, es decir para $\lambda = \infty$, el valor de g es:

$$g = 2,71974 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

habiendo obtenido además

$$\lambda_0 = 832,840 \text{ U. A.}$$

Son estos los dos invariantes fundamentales que pueden obtenerse por la refracción.

Antes de terminar con la refracción haré un breve cotejo de mis medidas con las análogas efectuadas por Schönrock (1), pues este autor ha medido ν para tres longitudes de onda y tres concentraciones diferentes y a partir de sus datos obtengo los valores de A que inserto a continuación para las concentraciones que se indican (dichos valores están multiplicados por 10^6):

TABLA XIV

Densidad	1,11149	1,22688	1,31374
Concentración	26,712	49,509	64,577
6563,0	205370	204848	204397
5890,0	205918	205699	205231
4861,5	208249	207634	207150

Como se ve los valores de A disminuyen sistemáticamente al aumentar la concentración, contrariamente a lo previsto por la teoría y aun cuando esta marcha sistemática es pequeña la atribuyo a la medida de la concentración que el autor indica con 3 decimales solamente. Por esto, y aun cuando el goniómetro empleado por mí no es comparable con el de Schönrock, y dado también el mayor número de medidas que he efectuado, creo, son más seguros los resultados obtenidos por nosotros que los del autor antes citado.

En la figura 2 he dibujado los valores de A en función de la concentración para tres longitudes de onda diferentes, las tres con que ha observado Schönrock, indicando con cruces mis observaciones y con círculos las del mencionado autor.

Los puntos del gráfico que corresponden a las concentraciones de 20,3 y 34,5 son respectivamente los promedios de las concentraciones 19,5, 21,1 y 33,2 y 35,9 de mis medidas. Se ve, que por éstas, debe considerarse a la magnitud que hemos designado con A como constante y el

(1) Véase SCHÖRROCK, *loc. cit.*

valor medio, indicado por una recta horizontal se aparta sumamente poco de los datos de la experiencia.

Hemos, pues, demostrado con nuestras observaciones que la ley de Lorentz y Lorenz se cumple perfectamente para soluciones de sacarosa, teniendo por tanto un significado físico real las constantes que hemos determinado partiendo de la refracción.

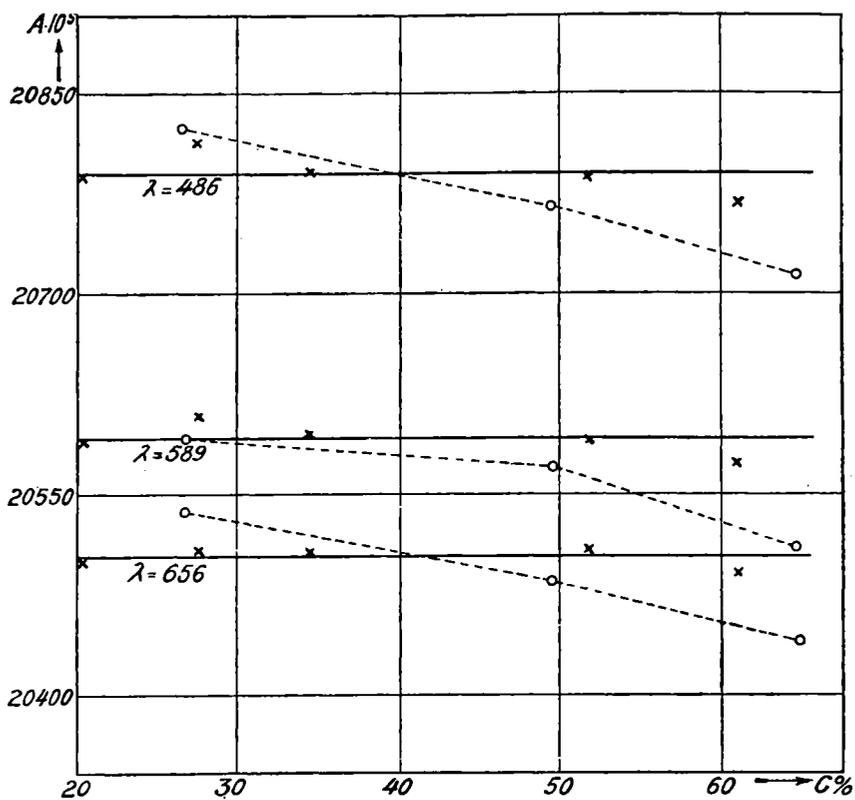


Fig. 2

b) POLARIZACIÓN CIRCULAR. — En esta parte no hemos tenido necesidad de efectuar medida alguna, pues con los datos existentes, en combinación con los determinados por nosotros sobre la refracción, podremos calcular una constante molecular más, que individualizará el fenómeno de la rotación específica del plano de polarización, a la par que nos será posible confrontar la teoría con la experiencia.

Como valores observados de $[\alpha]$ tomo los obtenidos mediante la aplicación de las siguientes fórmulas empíricas ⁽¹⁾:

$$\left[\alpha \right]_{20}^p = 66,44 + 0,00870 \cdot q - 0,000235 \cdot q^2,$$

⁽¹⁾ B. F. KOHLRAUSCH, *Lehrb. d. prakt. Phys.*

donde $[x]$ viene dado en grados por decímetro y q representa el número de gramos contenidos en 100 centímetros cúbicos de solución. Para la dispersión de $[x]$ uso la fórmula de Pellat (1) :

$$\left[x \right]_{15}^{\lambda} = \left[x \right]_{15}^{\nu} \left(\frac{0,325483}{\lambda^2} + \frac{0,00757003}{\lambda^4} \right)$$

siendo dado λ en μ .

Dado que en la fórmula teórica (13) figura el índice de refracción tomaré de los datos que mencioné anteriormente tres concentraciones distintas y calcularé para cuatro longitudes de onda diferentes los valores teóricos de $[x]$, partiendo de los valores observados, que obtengo de las fórmulas empíricas mencionadas más arriba.

Construyo así las tres tablas siguientes :

TABLA XV

λ	ν	$[x]$ obs.	$[x]$ calc.
706	1,3606	0,0792	0,0792
589	1,3636	0,1160	0,1160
492	1,3677	0,1708	0,1707
396	1,3749	0,2758	0,2760

Concentración en peso = 19,5617 % = c ; Densidad = 1,079007 = d
 $H = 0,009900$; $\lambda_0 = 1330$ U. A.

TABLA XVI

λ	ν	$[x]$ obs.	$[x]$ calc.
706	1,3836	0,0791	0,0791
589	1,3869	0,1159	0,1159
492	1,3912	0,1706	0,1705
396	1,3986	0,2755	0,2750

$c = 33,23326$ %; $d = 1,142591$; $H = 0,009740$; $\lambda_0 = 1304$.

(1) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tablas*, página 1004.

TABLA XVII

λ	ν	$[\alpha]$ obs.	$[\alpha]$ cal.
706	1,4212	0,07865	0,07864
589	1,4246	0,1152	0,1151
492	1,4293	0,1696	0,1694
396	1,4376	0,2738	0,2739

$$c = 51,84901 \text{ \%}; \quad d = 1,239801; \quad H = 0,009420; \quad \lambda_0 = 1319.$$

Todos estos datos son en radianes por centímetro.

Por los datos arriba consignados se observa que la fórmula teórica representa perfectamente la dispersión de la rotación específica del plano de polarización, mientras que al aumentar la concentración, H , que debiera ser constante, decrece y este apartamiento entre la teoría y la experiencia no ha tenido aún ninguna explicación (1).

Llama por lo pronto la atención el hecho de que el valor de λ_0 calculado de esta manera no coincide con el determinado mediante la refracción, pues aquél era de 832,840 U. A. y éste resulta, en promedio, igual a 1318 U. A. La explicación de esta aparente singularidad la hemos dado en la página (68).

Dejando de lado la variación sistemática de H con la concentración tomaremos su término medio y calcularemos, a partir de él y mediante la (14), la constante molecular h cuyo valor es:

$$h = 79,25 \frac{\text{cm}^4}{\text{seg}^2}.$$

A partir de este valor, mediante la (15) podremos calcular el invariante b y así obtenemos para dos valores extremos de λ :

$$\lambda = 706 \quad b \cdot 10^{27} = 6,304 \text{ cm}^3$$

$$\lambda = 396 \quad b \cdot 10^{27} = 12,18 \text{ cm}^3.$$

De estos resultados numéricos sacamos en consecuencia: 1° Que la depolarización de la luz de Tyndall debe depender muy poco de la concentración, dado que los invariantes g y b que figuran en los coeficientes de los segundos miembros de las (3) y las (6) son independientes de ellas;

(1) R. GANS, *Zeitschrift für Physik*, 27, página 169.

y 2° Que la influencia de la actividad de la substancia, medida por el invariante b , es para el caso de la sacarosa, en lo que respecta a la luz de Tyndall, sumamente pequeña y mayor en la región violada del espectro.

Para probar esto último comparamos g con b y obtenemos:

$$\left[\frac{g}{b}\right] = 4375, \quad \left[\frac{g}{b}\right] = 2336,$$

$$\lambda = 706, \quad \lambda = 396.$$

Claro es que con esto, solamente, no podemos entrar en mayores detalles en lo que respecta a la depolarización de la luz de Tyndall, pues en los coeficientes de las (3) o las (6) figuran otras combinaciones de invariantes (G , B , C , etc.), que no podemos calcular.

c) LA DEPOLARIZACIÓN DE LA LUZ DE TYNDALL. — Para la medida de la depolarización de la luz difractada lateralmente por las moléculas de azúcar usé el procedimiento de ultrafiltración y la instalación indicada por Gans (1); solamente que, en lugar de usar luz solar por medio del celótato, usaba una lámpara de arco.

Tenía en funcionamiento dos ultrafiltros y he medido con concentraciones de solución que variaban entre el 20 y el 40 por ciento, agregado el 1 por ciento de ácido fénico para asegurar su conservación, habiendo observado previamente que ello no influye en el fenómeno. La concentración la determinaba midiendo el índice de refracción con el refractómetro de Abbe.

En el trayecto de la luz incidente paralela colocaba un nicol donde podía leer el azimut del plano de vibración respecto al vertical y con el nicol analizador se midió en todos los casos el ángulo doble.

Gans, en el trabajo anteriormente citado, medía la depolarización de la luz de Tyndall ya cuando la luz incidente era natural, ya cuando el plano de vibración fuera vertical u horizontal; nosotros en cambio medimos en todos los casos para azimut que variaban de 15 en 15° desde 0° a 90° habiendo comprobado, como era de esperar por otra parte, que la depolarización medida para luz natural incidente es la misma que para aquella que incide con un azimut de 45°.

Inserto a continuación los valores observados para δ , cuya $tg^2 \delta = \Delta$ mide el grado de depolarización, en distintos días, en función del azimut

(1) R. GANS, *Contribuciones al estudio de las ciencias*, Universidad nacional de La Plata, tomo III, página 306, 1923.

M. LE BLANC, *Ber. d. salchs. Akad. d. Wiss.*, 72, página 24, 1920; P. WOLSKY, *Kolloidchen, Beihefte*, 13, página 137, 1920.

α de la luz incidente y con los dos filtros que teníamos en funcionamiento.

Las concentraciones son obtenidas partiendo de la medida del índice de refracción que mido con el refractómetro de Abbe y usando nuestras observaciones sobre la refracción.

TABLA XVIII

Filtro I

α°	Mayo			Junio				Julio		Agosto 3
	21	22	26	4	14	29(A)	29(S)	4	23	
0	7,5	8,0	7,5	7,5	8,0	7,7	8,0	6,6	8,0	9,5
15	7,5	8,0	7,5	7,5	8,0	8,0	8,0	—	8,0	—
30	9,0	9,5	8,6	8,7	8,7	9,0	9,5	—	—	—
45	12,2	12,5	11,5	11,0	11,0	12,5	12,2	10,0	12,5	13,0
60	15,9	16,5	16,0	—	14,5	16,5	17,0	—	—	—
75	26,5	27,2	26,0	24,0	23,5	27,2	27,0	—	—	—
90	50,2	52,5	49,5	48,0	44,0	52,0	50,0	44,5	52,0	51,5
C =	28,4	28,4	25,5	25,5	40,0	25,4	25,4	25,2	28,5	34,4

TABLA XIX

Filtro II

α°	Mayo	Junio					Julio		Agosto 3
	26	4	14	24	29(A)	29(S)	4	23	
0	8,5	8,5	8,8	9,0	10,0	10,2	10,2	15,7	14,0
15	8,5	9,0	9,0	10,5	—	—	—	—	—
30	9,2	10,8	11,0	12,2	—	—	—	—	—
45	11,5	12,8	12,7	17,0	15,0	15,5	15,2	20,7	20,0
60	17,0	17,5	18,0	25,5	—	—	—	—	—
75	24,0	28,0	28,0	43,0	—	—	—	—	—
90	50,2	52,0	43,0	51,0	48,0	51,0	46,2	45,0	46,5
C =	25,5	25,2	40,0	40,0	25,4	25,4	25,3	25,4	34,2

Se nota aquí que los valores observados para la depolarización con el segundo filtro son mayores que con el primero a la par que observo que este funciona más lentamente que aquél, por lo cual me inclino a pensar que el filtro I es mejor que el II.

Además, en las medidas efectuadas con las soluciones obtenidas con el filtro II se nota, a partir del 24 de junio, un aumento sistemático de la depolarización al mismo tiempo que noto que este filtro funciona más rápidamente, por lo cual creo, ya que su funcionamiento no es normal, que alguna causa fortuita habrá producido en él alguna perforación.

Del 4 al 23 de julio el aumento es enorme y ello coincide con la circunstancia de que he dejado secar el filtro lo que produce, en la capa de colodion del mismo, grietas que destruyen por completo sus propiedades. Todo esto hace que me inspiren mayor confianza los valores de la depolarización más bajos que he obtenido, que son los observados con el filtro I.

Gans, en el trabajo ya citado, da para luz blanca los siguientes valores del grado de depolarización Δ , a los cuales corresponde el ángulo δ que se indica también :

α	Δ	δ
0°	0,0612	13°9
45	0,119	19° 0
90	0,931	44 0

Estos valores coinciden casi exactamente con los obtenidos por nosotros el 3 de agosto con el filtro II que como hemos dicho estaba en malas condiciones, por lo cual y dado que las medidas efectuadas por Gans tenían más bien un carácter provisorio, no titubeamos, en considerar más seguros nuestros datos que los de nuestro estimado profesor. En el curso de nuestras investigaciones, se pensó que ¡la divergencia tan notable entre ambas medidas quizá proviniera de la distinta fuente de luz utilizada, y a ello responden las medidas efectuadas por mí y consignadas en las tablas, el 29 junio, donde la (A) designa que se ha medido con el arco y la (S) utilizando el sol por medio del mismo celóstato que había empleado el doctor Gans en sus investigaciones anteriores ; como vemos el resultado fué negativo y se descartó entonces que la intensidad de la luz incidente pudiera tener algún papel en el fenómeno, y si existe alguna orientación de las moléculas debida a la presión de radiación, que haría que la depolarización de la luz de Tyndall fuera función de la intensidad de la luz incidente, es tan pequeño ese efecto que se encuentra fuera del campo de observabilidad.

Es interesante observar también que el fenómeno de la depolarización de la luz difractada lateralmente por las moléculas es independiente de la

concentración, lo que era de esperar, de acuerdo con la teoría del fenómeno. Esta circunstancia nos permite que promediamos los valores obtenidos con el filtro I en sentido horizontal, y con ellos calcular las constantes H y K de la (17).

Indico en la tabla que sigue los valores de δ observados en función del azimut α , los valores calculados con la (17), las diferencias γ entre ambos y por último los valores del grado de depolarización Δ :

TABLA XX

α	$\bar{\delta}$ obs.	$\bar{\delta}$ calc.	γ	Δ
0	7,94	7,64	0,00	0,01798
15	7,81	7,90	-0,09	0,01882
30	9,00	8,82	+0,18	0,02509
45	11,71	10,68	+1,03	0,04296
60	16,07	14,73	+1,34	0,08295
75	25,99	25,45	+0,54	0,2379
90	49,19	49,19	0,00	1,343

Siendo las constantes de la (17):

$$H = 28,1608; \quad K = 27,4154; \quad H - K = 0,7454$$

y

$$1 - (H - K) = 0,2546.$$

La curva de la figura 3, donde la línea de puntos muestra la marcha asignada por la (17), muestra bien que la fórmula teórica se cumple perfectamente.

El hecho de que la diferencia $H - K$ sea diferente de 1 constata la actividad de la substancia, así como también que el valor de la depolarización para luz que oscila horizontalmente no sea 1, como sería si la substancia fuera inactiva, aun cuando la luz difractada en este caso es tan débil que hace dudosa toda determinación.

Según nuestras observaciones vale pues:

$$\frac{A_3}{A_1} = \Delta_v = 0,01798$$

$$\frac{A_3}{A_2} = \Delta_H = 1,343,$$

siendo dados los A por las (7).

Para concluir diré algo en lo que respecta a la « forma geométrica » de la molécula de sacarosa.

Según los valores observados para la depolarización de la luz de Tyndall la molécula no presenta simetría esférica aun cuando se acerca a ella,

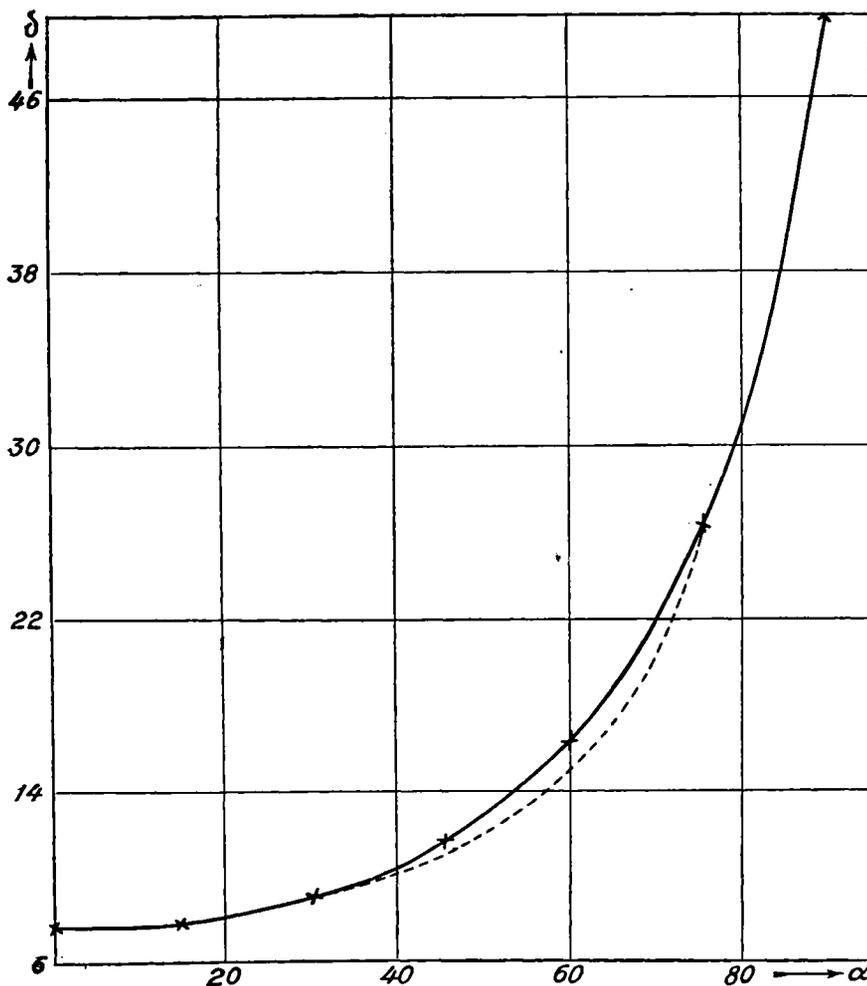


Fig. 3

dados los valores obtenidos por mí, mucho más que con los que había obtenido anteriormente Gans.

Si la dispersión del índice de refracción y de la polarización circular se deja representar bien, tomando una sola frecuencia propia y considerando $g_{11} = g_{22} = g_{33}$ ello no es causa de que la molécula tenga simetría esférica, pues para afirmar eso, aparte de que debieran ser las medidas sumamente exactas, debieran éstas efectuarse en la región ultravioleta del espectro.

Por tanto debemos imaginar la molécula de sacarosa, en su compor-

tamiento óptico algo así como un elipsoide torcido helicoidalmente para explicar con ello la polarización circular.

Antes de terminar quiero dejar constancia de mi profundo agradecimiento hacia el doctor Ricardo Gans, bajo cuya dirección he efectuado el presente trabajo, y del cual he recibido siempre inapreciables consejos y múltiples atenciones.

ENRIQUE LOEDEL PALUMBO.

(Entregado a la secretaría de la Facultad el 22 de marzo de 1926; impreso en agosto de 1926.)