

E. MOLES

LA DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES
Y ATOMICOS POR LOS METODOS
DE LAS DENSIDADES LIMITES Y DE LAS
PRESIONES LIMITES



LA DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES Y ATOMICOS
DE GASES POR LOS METODOS DE LAS DENSIDADES LIMITES
Y DE LAS PRESIONES LIMITES,

por E. MOLES.

RÉSUMÉ:

Dans un ensemble de mesures modernes sur la loi de compressibilité on a pu établir de façon indubitable que pour tous les gaz même ceux qu'on dénomme gaz facilement liquéfiables la variation de la compressibilité et par conséquence, la variation de la densité (poids du litre de gaz) est une fonction linéaire de la pression, entre 0 et 1 atmosphère et en tenant compte des limites d'erreur de l'expérience. Un certain nombre de perfectionnements apportés aux mesures de pression, de température ainsi que pour les pesées, ont permis d'atteindre la précision de l'ordre de 10^{-5} .

Avec les données acquises pour la densité à des pressions différentes, comprises entre 0,5 et 1,0 atm. et en tenant compte toujours de la correction d'adsorption, on a pu établir une série de rapports de la densité de chaque gaz avec l'oxygène pris comme gaz-étalon sous les mêmes conditions expérimentales, mais rapportées à 760 mm par la formule des gaz parfaits. Ces rapports, toutes corrections faites, donnent par extrapolation linéaire ou par calcul analytique la valeur du rapport limite, qui multiplié par 32.000 fournit le poids moléculaire du gaz étudié. Ainsi donc on applique la *méthode des densités limites* de D. Berthelot dans sa forme la plus simple et la plus logique. Dans ce mémoire on passe en revue les résultats les plus modernes concernant l'application de la méthode aux gaz O_2 , CO , CO_2 , N_2O , NH_3 , N_2 et F_4Si . On déduit les poids moléculaires, ainsi que différentes valeurs du poids atomique de C, N, F et quelques constantes pour l'oxygène et les autres gaz.

On passe aussi en revue les résultats plus modernes concernant la méthode des *pressions limites*, modalité très élégante de celle de D. Berthelot, pratiquée au moyen des microbalances. Cette méthode des pressions limites qui offre des avantages considérables (emploi de petites quantités de gaz pur, rapidité des mesures, n'exigeant pas des pesées), se trouve au moment actuel restreinte par la correction d'adsorption qu'on ne connaît avec exactitude suffisante. On montre que les conclusions tirées par Whytlaw-Gray et par Cawood et Patterson concernant le poids atomique du carbone ne se trouvent pas justifiées et que la valeur la plus probable d'accord avec les résultats de le spectrographe de masses ainsi que de la méthode des densités limites, est $C = 12,007 \pm 0,0005$.

Los métodos físico-químicos para la determinación de pesos moleculares y atómicos de cuerpos gaseosos tienen, como es sabido, por objeto deducir el factor de corrección que permite pasar al estado ideal un gas real. En efecto, la experiencia ha demostrado que las leyes generales de los gases, ley de Boyle-Mariotte, ley de Gay-Lussac, ley de Avogadro, son todas ellas leyes límites. Los volúmenes moleculares de los diferentes gases considerados bajo las mismas condiciones finitas de presión y de temperatura

resultan algo diferentes unos de otros y el peso molecular es proporcional, no a la densidad real, sino al producto de ésta por el volumen molecular del gas considerado. La ecuación de los gases perfectos

$$M = RL$$

se convierte en

$$M = \frac{RL}{1 + \alpha}$$

siendo $1 + \alpha$ el factor de corrección que difiere poco de la unidad, varía para cada gas, y debe ser conocido con una exactitud por lo menos igual a la de L , densidad o masa del litro normal. El cociente $L : (1 + \alpha)$ representa la densidad del gas al estado ideal o estado de Avogadro.

La determinación del factor de corrección se ha venido realizando por diferentes métodos, siendo los más conocidos el de los *volúmenes moleculares* de Leduc, el de las *densidades límites* de D. Berthelot y los de las *densidades correspondientes* y de *reducción de las constantes críticas*, debidos a Ph. A. Guye (1). De ellos, únicamente el segundo reúne condiciones suficientes de exactitud para ser aplicado a las medidas exactas. Los de Leduc y de Guye requieren, en cambio, el empleo de parámetros y de constantes conocidas con precisión insuficiente (en particular las constantes críticas). Además, como hizo notar D. Berthelot (2), la desviación a la ley de los estados correspondientes, en que aquellos se basan, se acentúa cuando el gas se aproxima a la saturación. El mismo Leduc ha puesto de manifiesto desviaciones que exceden del 30 % en las compresibilidades a la temperatura ordinaria de cuerpo tales como NH_3 , CH_3Cl , SO_2 , PH_3 y SH_2 . Así, únicamente habremos de considerar en lo que sigue el método de las densidades límites que en el momento actual viene ampliado bajo una nueva modalidad, denominada acertadamente de las presiones límites, o sea el método de la micro-balanza, del que nos ocuparemos más adelante.

I.—MÉTODO DE LAS DENSIDADES LÍMITES.

El método de las densidades límites ha sido definido por D. Berthelot (3) en la forma siguiente:

(1) El lector puede consultar la exposición completísima de estos métodos en la memoria de G. Baume, *Journ. Chim. Phys.*, **6**, 1, 1908. La crítica magistral de los mismos la hallará en un trabajo de Ph. A. Guye, que se ocupa de la determinación de la desviación a la ley de Avogadro. *Journ. Chim. Phys.*, **6**, 769, 1908. V. asimismo Birge y Jenkins, *Journ. Chem. Phys.*, **2**, 179, 1934.

(2) D. Berthelot, *C. R.*, **145**, 320, 1907.

(3) *Journ. Phys.* (III), **8**, 273, 1899.

“La hipótesis de Avogadro y Ampère, según la cual, volúmenes iguales de todos los gases contienen el mismo número de moléculas, es una ley límite que se cumple exactamente a presiones muy bajas. Por consiguiente: *los pesos moleculares de los gases son proporcionales a sus densidades límites. Estas se obtienen multiplicando sus densidades normales (es decir, las densidades a 0° y bajo la presión atmosférica) por el factor $1 - A'$, que representa la desviación de la compresibilidad del gas, referida a la de un gas perfecto entre 0 y 1 atmósfera.*”

El mismo Berthelot (1) indicó más tarde que: “La escala de los pesos moleculares, definida por las densidades límites de los gases (de la misma forma que la definida por los análisis químicos), representa únicamente un sistema de números proporcionales y debe establecerse con relación a un gas que sirva de referencia. Por lo tanto, la densidad y la compresibilidad de este gas han de intervenir necesariamente en todos los cálculos. Por otra parte, la precisión del resultado final aumentará por el hecho de considerar relaciones y no valores absolutos.”

Tomando como gas de referencia el oxígeno, patrón de nuestro sistema de pesos atómicos, cuyo peso molecular es por convención $O = 32.000$, podemos escribir con D. Berthelot:

$$M = 32 \cdot \frac{d}{d'} \cdot \frac{1 - A}{1 - A'}$$

donde M , d y A , se refieren al gas que se considere; 32 , d' y A' al oxígeno, es decir, que *el peso molecular de un gas es igual a 32 veces la relación entre su densidad límite y la del oxígeno.*

Guye, a quien se debe el conjunto más considerable de investigaciones en este campo, ha formulado la ley de densidades límites en la forma

$$M = R \frac{L}{1 + \lambda}$$

en que R es el volumen molecular normal y $1 + \lambda$ es un factor denominado por Guye (2) desviación a la ley de Avogadro. Dado el número, relativamente pequeño, de resultados conocidos en aquella época, se intentó utilizar directamente datos determinados sin hacer referencia al oxígeno. Sin embargo, se ve que en el fondo las dos formas son idénticas. En efecto, tenemos por definición

$$R = V_0 = \frac{32}{d' (1 - A')}$$

(1) C. R., 145, 320, 1907.

(2) J. Ch. Phys., 6, 806, 1908.

es decir, el volumen molecular normal considerado como constante universal, deducido de los datos correspondientes al oxígeno, gas patrón. Por otra parte, también por definición, tenemos

$$1 - A = \frac{1}{1 + \lambda}$$

Así que la manera de formular de Guye es únicamente una variación formal. De todas formas, veremos más adelante que en las medidas de precisión hay que atenerse absolutamente a la definición dada por D. Berthelot y referir en cada caso el gas estudiado al oxígeno medido en condiciones idénticas por el mismo autor y en el mismo aparato.

En tres memorias aparecidas hace algún tiempo en un intervalo de poco más de un año (1), hemos tenido ocasión de insistir en algunas observaciones críticas relativas al empleo y exactitud de los métodos físico-químicos para determinar pesos moleculares y atómicos. El examen de los datos conocidos en aquel momento nos permitió establecer cierto número de consecuencias, entre las cuales recordaremos las siguientes:

a) Entre los métodos físico-químicos propuestos para el cálculo de los pesos moleculares, únicamente alcanza la precisión suficiente y merece conservarse el de las densidades límites establecido por D. Berthelot utilizando resultados directos (sin recurrir a datos auxiliares).

b) La densidad normal y la desviación a la ley de Avogadro del gas patrón oxígeno se conocen hoy día con una precisión que sobrepasa en mucho el límite de 1 : 10000 señalado como satisfactorio en esta clase de medidas. Esto se puede aplicar también al volumen molecular normal deducido de los datos anteriores.

c) La validez del método de las densidades límites en su forma más sencilla se confirma en todos los casos, incluso en el de los gases llamados fácilmente condensables (punto crítico por encima de 0°), si se tiene en cuenta la corrección de adsorción utilizando los datos más exactos, es decir, que el peso del litro a presiones diferentes inferiores a una atmósfera y referido a 760 mm. es una función lineal de la presión

$$L_p = a + b p,$$

en donde a es el valor de la densidad límite. Esta no puede medirse directamente por vía experimental; se obtiene siempre por extrapolación.

Los diez años transcurridos han confirmado y robustecido estas consideraciones hasta el punto de poder atribuirles una validez definitiva.

(1) Moles.—*Gaz. chim. ital.*, **56**, 915, 1926; *Ber.*, **59**, 740, 1926; *Z. allg. anorg. Chem.*, **167**, 40, 1927.

De lo que antecede se deduce que la determinación de los pesos moleculares de gases por el método de las densidades límites exige el conocimiento de los siguientes datos:

a) La masa L_p del litro normal del gas, es decir, la masa determinada en las condiciones normales: una atmósfera, 0° , al nivel del mar y a la latitud de 45° .

b) La desviación de compresibilidad entre 0 y 1 atmósfera, así como la ley de esta desviación a presiones bajas (o bien, desviación a la ley de Avogadro $1 + \lambda$) que permite deducir la densidad límite.

c) Los mismos datos para el oxígeno. De estos datos se deduce el valor del volumen molecular normal (V_0 o R).

La determinación de la masa del litro normal de un gas ha sido expuesta con tanta frecuencia (1) que no creemos necesario insistir sobre ella. El segundo punto, la medida de la desviación de compresibilidad del gas estudiado, es decir, la desviación referida a un gas perfecto, es precisamente el origen de las complicaciones y confusiones en el empleo del método de las densidades límites. Al principio, la falta de datos experimentales sugirió el empleo de distintos métodos de cálculo, muchos de los cuales exigían el conocimiento de los datos críticos. Pero como la precisión con que se conocen estos datos es aun mucho más pequeña en relación con la de las otras magnitudes empleadas, se ha recurrido a aquellos métodos que no exigían su conocimiento, esto es, a la determinación de las isothermas de $p v$ entre 0 y 1 atmósfera, o a la determinación de la masa del litro de gas a presiones bajas.

La desviación de la compresibilidad a presiones bajas, definida por D. Berthelot es,

$$A_0^1 = \frac{p_0 v_0 - p_1 v_1}{(p_1 - p_0) p_0 v_0}$$

de donde

$$1 - A_0^1 (p_1 - p_0) = \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}$$

Lord Rayleigh, a su vez, formuló la compresibilidad como

$$\frac{p_1 v_1}{p_0 p_0} = (1 + \alpha p)$$

con lo que

$$- A_0^1 = + \alpha$$

(1) El lector puede consultar los trabajos publicados por la Escuela de Guye desde 1905 en la colección del *Jour. de Chim. Phys.*, y también los de E. Moles y colaboradores, estos ANALES, desde 1918.

Guye, por su parte, ha formulado la desviación a la ley de Avogadro en la forma siguiente:

$$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1 + \lambda$$

de donde

$$1 - A_0^{\dagger} = \frac{1}{1 + \lambda}$$

Entre estas magnitudes existe, por lo tanto, una relación sencilla, aunque su significado físico sea diferente.

En la bibliografía encontramos aun algunas otras formas de formular la compresibilidad que no han contribuido precisamente a aclarar el problema. Antes bien, la interpretación poco correcta de estas fórmulas ha dado lugar en la expresión de los resultados a errores que hubieran debido evitarse.

Hay que observar que la determinación de la compresibilidad mediante las isothermas de $p v$, método considerado como el más directo y ventajoso, ha de realizarse siempre en un aparato diferente del que se ha utilizado para determinar la masa del litro normal del gas, incluso tratándose del mismo operador, trabajando con el mismo gas y en el mismo laboratorio. Esto conduce a errores diferentes para las dos magnitudes, que no se pueden compensar. Además, las medidas de las isothermas de $p v$ están afectadas de una causa de error, señalada desde hace tiempo por diversos autores (1) y que no es fácil de corregir. Se trata de la adsorción del gas por las paredes de los recipientes, adsorción que hoy día está fuera de duda (2) y que falsea los valores de $p v$. Por otra parte, el valor límite deducido por este camino es claramente indirecto. Como han indicado ya Baxter y Starkweather (3): "The conventional method of calculating the deviation from Boyle's Law makes the questionable assumption that the value of $p v$ for one atmosphere is correct. Although the uncertainty introduced in this way is not large, it is on the whole better to find the best straight line to represent the observed values of some simple function of the density plotted against the pressure, and then to extrapolate to zero pressure..."

En un trabajo crítico, acerca de esta misma cuestión, Birge y Jenkins (4) han observado con exactitud: "It is however, questionable to use

(1) Lord Rayleigh. *Phil. Trans. (A)*, **204**, 351, 1905.—M. W. Travers. *Proc. Roy. Soc. (A)*, **78**, 9, 1906.—P. A. Guye. *J. An. Phys.*, **5**, 207, 1907.—G. Baume. *J. Ch. Phys.*, **6**, 55, 1908.—Jaquerod y Scheuer. *Mém. Soc. Phys. Hist. nat. Genève*, **35**, 673, 1908.

(2) E. Moles y M. Crespi. *Estos ANALES*, **24**, 210, 1926; **25**, 25, 1927; **27**, 108 y 529, 1929; **30**, 520, 1932.

(3) *Proc. Nat. Ac. Sc.*, **14**, 61, 1928.

(4) *J. Chem. Phys.*, **2**, 182, 1934.

a value of L obtained from one investigation in combination with a value of λ or λ_0 , obtained in some other investigation. Furthermore, if experimental values of L_p are available, these lead directly to a value of L_{lim} and the calculation of L and $1 + \lambda$ from such data, *as is often done, only complicates the matter, and has sometimes resulted finally in an untrustworthy value of L_{lim} .*"

Baume (1) ha hecho observar que un procedimiento para medir la compresibilidad sin la causa de error señalada anteriormente, consiste en determinar la densidad de un gas a diferentes presiones. En este caso puede llevarse a cabo la corrección de adsorción con una precisión suficiente, lo que da a los resultados una seguridad considerable. Sin embargo, no puede menos de extrañar que durante mucho tiempo se hayan utilizado los valores de la masa del litro de un gas a presiones bajas para deducir bien la desviación de compresibilidad, bien la desviación a la ley de Avogadro, para calcular después la densidad límite, dando un rodeo inútil, en vez de extrapolar directamente a partir de esos datos el valor de la densidad límite para $p = 0$.

En lo que a continuación se expone nos proponemos mostrar que el método de las densidades límites para determinar pesos moleculares, cuando se aplica en su forma más sencilla y más lógica, da resultados de gran precisión, incluso para los gases llamados fácilmente condensables. Esta idea, esbozada ya en un trabajo acerca de la relación de las densidades de CO y O_2 (2), ha sido desarrollada con mayor amplitud en un trabajo reciente (3) acerca de la relación molecular $CO_2 : N_2O : O_2$ y puede enunciarse en la forma siguiente:

Si se determina la masa del litro de un gas a distintas presiones comprendidas entre 1 y 0,5 atmósferas (4) y la masa del litro de oxígeno en condiciones idénticas, se obtienen dos series de valores que después de corregidos y referidos a 760 mm. mediante la fórmula de los gases perfectos, pueden escribirse en la forma siguiente:

$$Lp \quad Lp' \quad Lp'' \quad \dots \quad L_{lim} \quad \text{para el gas}$$

y

$$L'p \quad L'p' \quad L'p'' \quad \dots \quad L'_{lim} \quad \text{para el oxígeno}$$

en que L_{lim} y L'_{lim} son las densidades límites del gas y del patrón oxí-

(1) Loc. cit.

(2) Moles y Salazar. Estos ANALES, 32, 954, 1934.

(3) Moles y Toral. Monatsh., 69, 342, 1936; estos ANALES, 35, 42, 1937.

(4) Hemos adoptado este intervalo porque permite obtener valores suficientemente exactos de la presión y al mismo tiempo prescindir de la porción más insegura de la corrección de adsorción.

geno, obtenidas extrapolando a la presión $p = 0$. La relación entre estos dos valores, multiplicada por 32.000, nos dará el peso molecular buscado.

$$M = 32,000 \frac{L_{\text{lim}}}{L'_{\text{lim}}}$$

Se puede llegar al mismo resultado estableciendo la serie de relaciones de cada par de valores de la densidad a cada presión y extrapolando para deducir el límite de estas relaciones R_0 , correspondiente a la presión $p = 0$.

$$R_p \quad R_{p'} \quad R_{p''} \quad \dots \quad R_0$$

y evidentemente

$$M = 32,000 \cdot R_0$$

Procediendo en esta forma podemos prescindir:

- a) de la determinación de la densidad normal del gas;
- b) del conocimiento del valor del volumen molecular normal (V_0 o R);
- c) de la determinación de la desviación de compresibilidad A_0^1 o del cálculo de la desviación a la ley de Avogadro $\tau + \lambda$. Por consiguiente, se trata de aplicar el método en su forma más sencilla y más rigurosa.

Ahora, una vez establecido esto, es preciso demostrar:

d) Cuál es el grado de precisión alcanzado en la determinación de la masa del litro del gas (densidad normal) a presiones de 1 atmósfera e inferiores a ésta.

e) Cuál es el grado de precisión que se puede atribuir al valor patrón de la masa del litro de oxígeno, así como a la ley de su variación con la presión, lo que nos permitirá calcular el volumen molecular normal.

f) Que la variación de la masa del litro de un gas es una función lineal de la presión, incluso para los gases llamados fácilmente condensables y que la densidad límite deducida a partir de los datos experimentales por extrapolación directa o por cálculo analítico, es más exacta que la deducida empleando otros valores menos directos tales como la compresibilidad, la desviación a la ley de Avogadro o el volumen molecular. Antes por el contrario, son estas últimas magnitudes las que se pueden deducir de la determinación directa de las densidades límites, tal como aquí se propone.

Así, pues, la densidad normal de cada gas no es indispensable, aunque puede conservarse a título informativo. En cambio, la determinación de la densidad normal del oxígeno sirve como calibrado del aparato utilizado en las medidas y permite establecer comparaciones con los resultados de los demás autores.

Procediendo de esta forma, la precisión del resultado final aumentará, como ya indicó Berthelot, por el hecho de considerar relaciones y no valores absolutos. Efectivamente, cierto número de causas de errores sistemáticos, procedentes de la técnica empleada y que actúan de la misma ma-

nera sobre los dos miembros de cada relación quedarán, por este hecho, compensados o casi eliminados. Así ocurrirá con los pequeños errores en el calibrado de los matraces, en la densidad del mercurio empleado, en las escalas graduadas sobre las que se mide la presión, en el valor de la intensidad de la gravedad, g , a 45° y al nivel del mar, en la corrección de los meniscos de mercurio, en la densidad normal del patrón oxígeno y también en el valor adoptado para el volumen molecular normal (1).

En cambio, hay que tomar las precauciones más minuciosas y dedicar un cuidado especialísimo a las medidas de presión, de temperatura, de adsorción y a las pesadas.

Como es sabido, la determinación de la densidad normal de un gas (masa del litro en las condiciones normales) puede hacerse por el método clásico de Regnault, tal como se practica hoy día, o por el método del volumenómetro. En este lugar nos limitaremos a resumir los perfeccionamientos que se han introducido en la medida de la presión, de la temperatura y en las pesadas, ya que la técnica general es lo suficientemente conocida, salvo en los pequeños detalles.

PRESIÓN.—En la medida de la presión hemos empleado disposiciones ideadas para mantener exactamente a la misma temperatura, toda la masa de mercurio, tanto la del barómetro como la del matraz de reserva. En el caso del volumenómetro, la parte destinada a la medida de la presión y del volumen se ha rodeado completamente de hielo machacado, con lo que se ha evitado utilizar la corrección de la presión a 0° (2). En los demás casos, los matraces se rodeaban de hielo y el barómetro con su matraz de reserva, así como el compensador con aceite Apiezon intercalado entre el barómetro y los matraces, se colocaban en baños por los que circulaba el agua mediante una bomba centrífuga (3). En este último caso, al cabo de 60-70 minutos, se conseguía alcanzar el equilibrio de temperatura. En el barómetro se han eliminado por completo las uniones con tubo de goma y el mercurio no se puso nunca en contacto con la grasa de llaves. Al estar el mercurio en contacto exclusivamente con el vidrio, no se ensucia y los meniscos conservan siempre su forma muy limpia. La maniobra del mercurio se efectúa poniendo en comunicación el matraz de reserva con el aire comprimido o con el vacío. Atribuimos el éxito obtenido en nues-

(1) La Unión Geodésica y Geográfica acaba de adoptar la fórmula de Heiskamen-Cassini, que conduce para valor de la intensidad de la gravedad *normal*, a $g_{45}^0 = 980,620_4$, en vez del aceptado hasta ahora, $g_{45}^0 = 980,616$. La dif. alcanza $1,34 \cdot 10^{-5}$. Para el valor absoluto de la temperatura del hielo fundente el valor más probable es $273,18 \pm 0,03$. La densidad del mercurio también presenta variaciones sensibles del orden de 10^{-5} .

(2) Ver la descripción detallada de la instalación empleada por Moles y Sancho para las medidas a 0° .—Estos ANALES, 32, 931, 1934.

(3) El artificio más reciente y que permite obtener la precisión indicada está descrito por Moles y Toral. Loc. cit.

tras medidas de presión a haber tenido en cuenta estas dos circunstancias, que no se suelen tomar en consideración.

La presión se ha leído sobre escalas de vidrio cuya cara grabada estaba colocada directamente sobre el tubo barométrico (para reducir al mínimo el paralaje). Las lecturas se verificaron mediante un antejo con retículo ocular y tornillo micrométrico que nos daba directamente ± 0.01 mm. La iluminación se podía regular a voluntad mediante un artificio que se ha descrito en otro lugar (1).

Las escalas que se han utilizado han sido comparadas con un metro patrón de acero-níquel (procedente lo mismo que los comparadores, de la Société genevoise d'Instruments de Physique) provisto del certificado del Bureau International de Sèvres. De esta manera se ha determinado el coeficiente de dilatación del vidrio, así como las correcciones correspondientes a cada escala.

Se ha podido comprobar en diferentes ocasiones la igualdad de los dos meniscos del barómetro. Efectuando medidas en diferentes intervalos de presión se ha podido mostrar que a presiones diferentes, comprendidas entre 760 y 380 mm., la desviación media era del orden de ± 0.001 mm., es decir, de 1 : 380000, en el caso más desfavorable (2).

Se ha podido garantizar que en el caso de hacer las lecturas directamente a 0°, que es el caso más desfavorable a causa de las dificultades del enrascamiento en el hielo, las medidas de presión se podían efectuar a $\pm 0.7 \cdot 10^{-5}$. En el caso de efectuar las lecturas a la temperatura ordinaria, utilizando, para equilibrar la presión, un compensador con aceite Apiezon, provisto de un proyector con escala milimétrica con el que se podía apreciar directamente $\pm 0,003$ mm. de mercurio, el error probable en la media de varias lecturas, estaba comprendido entre 0,25 y $0,70 \cdot 10^{-5}$, alcanzándose, por consiguiente, en todos los casos una precisión superior a $1 \cdot 10^{-5}$.

TEMPERATURA.—Se define como temperatura *normal*, de 0° C., la temperatura del hielo fundente. En la mayor parte de los casos lo más frecuente es contentarse con esta definición, sin establecer una comprobación que asegure su constancia. Hemos creído necesario realizar esta comprobación, para lo cual introducíamos en los baños de hielo machacado un termómetro Beckmann, en el que se podía apreciar $\pm 0.001^\circ$ C. y cuyo punto 0° se había determinado previamente, mediante hielo obtenido en el Laboratorio con agua recién destilada. De esta manera se ha podido comprobar que las diferencias entre el hielo patrón y los hielos corrientes, fabricados industrialmente, jamás pasan en casos aislados de $\pm 0.002^\circ$ C., es

(1) Moles y Sancho.—Loc. cit.

(2) La deformación de los meniscos de mercurio en atmósfera de oxígeno procede de indicios de ozono que acompaña siempre al gas que se desprende tanto en las pirolisis como en las electrólisis. Para eliminar en absoluto la acción sobre los meniscos basta con hacer borbotear el gas a través de una gota de mercurio colocada a la salida del gasógeno.

decir, que la temperatura *absoluta* del hielo fundente (273,18) puede definirse con todo rigor con una desviación de $\pm 0,5 \cdot 10^{-5}$, en la media.

PESADAS.—Las pesadas se han verificado en balanzas de precisión (precedentes de la casa Kaiser & Sievers, de Hamburgo), con una sensibilidad de $\pm 0,01$ mg. Estas balanzas, protegidas por una doble caja, están instaladas sobre una consola, apoyada en un tubo de acero que atraviesa el suelo de la habitación, sin rozarlo, desde un bloque de cemento armado, construído en los cimientos del edificio, eliminándose así por completo las vibraciones. La lectura se ha hecho siempre con microscopios y los matraques y gasógenos se pesaban siempre con contrapesos de la misma forma, del mismo volumen y del mismo material. Se ha utilizado siempre el método de la doble pesada. Para reducir los pesos al vacío no se ha creído necesario tener en cuenta las variaciones que puede sufrir la densidad del aire durante la pesada. Efectivamente, mediante un cálculo muy sencillo, se puede ver que aun colocándose en las condiciones extremas, lo que nunca ocurre en la práctica durante una determinación, el error originado por esta causa sería casi despreciable (1).

	Peso de 1 cm ³ de aire	Presión	Temp.
a).....	0,00107 gr.	685 mm.	25,0°
b).....	0,00115 gr.	710 mm.	17,0°

Gas	L _p	a	b	Δ	Δ: L _p
O ₂	1,4289	— 182,5	— 196,10 ⁻⁶	— 15	0,95 10 ⁻⁵
CO ₂	1,9769	— 251	— 270	— 19	0,95 »
N ₂ O.....	1,9782	— 251	— 270	— 19	0,95 »
NH ₃	0 7714	— 98,5	— 105,6	— 7,1	0,92 »
CO.....	1,2500	— 159	— 171	— 12	0,95 »
N ₂	1,2504	— 159	— 171	— 12	0,95 »

Vemos que en el caso más extremo el error no llega a $1 \cdot 10^{-5}$; por consiguiente, situándonos en las condiciones ordinarias más desfavorables, se puede admitir que el error rara vez alcanza la tercera parte de ese valor, es decir, $0,32 \cdot 10^{-5}$.

Los pesos utilizados se corrigieron por el método de Richards. La fidelidad de las balanzas ha sido siempre muy satisfactoria, excepto durante el funcionamiento de las instalaciones de rayos X del Instituto (2). Como

(1) Estas correcciones se han calculado mediante la fórmula conocida $c = \frac{1}{8,4} \cdot 0,00113$.

(2) En repetidas ocasiones se ha podido observar que durante el funcionamiento de las instalaciones de rayos X, las balanzas sufrían perturbaciones, particularmente un desplazamiento continuo del cero, no obstante hallarse separado el cuarto de balanzas, por otros tres laboratorios del de rayos X. Por el momento no tratamos de explicar este fenómeno, pero creemos interesante mencionarlo.

ejemplo de pesadas damos las siguientes, tomadas un poco al azar entre las más diferentes:

Oxígeno (Moles y Toral), serie II, a 380 mm.

Brazo derecho	Brazo izquierdo	$\Delta \cdot 10^{-5}$ En la media
0,33158 g	0,33159 g	1,5

Anhidrido carbónico (Moles y Toral), serie I, a 760 mm.

1,13120	1,13122	0,8
---------	---------	-----

Amoniaco (Moles y Sancho), serie IV, a 760 mm.

3,16366	3,16369	0,5
---------	---------	-----

Vemos, pues, que incluso en el caso menos favorable (oxígeno a 380 mm., empleando un matraz de 455 ml.) el error probable es muy poco superior a $1 \cdot 10^{-5}$.

ADSORCIÓN.—Para efectuar las correcciones de adsorción hemos utilizado el conjunto de medidas realizadas en nuestro Laboratorio por M. Crespi (1), que nos han proporcionado los coeficientes necesarios en cada caso.

PURIFICACIÓN DE LOS GASES.—Hemos de añadir algo acerca de la purificación de los gases empleados. Se ha completado favorablemente la técnica de precisión, ya conocida (purificación química a fondo, seguida o no de purificación física), empleando uno o varios filtros Schott, de vidrio prensado, intercalándolos en el aparato de purificación física. El gas purificado se *filtra* antes de entrar en los matraces o en los volumenómetros. Por este procedimiento hemos alcanzado una concordancia que nos ha permitido prescindir de hacer un gran número de medidas en cada serie. Se puede atribuir este resultado favorable no solamente al hecho de que el filtro retiene las partículas y gotitas de los reactivos arrastradas por el gas, sino también a que retiene en gran parte el vapor de mercurio procedente de las bombas, etc.

ERRORES METÓDICOS.—Para considerar la magnitud de los errores metódicos tomemos como ejemplo los tres gases estudiados con T. Toral (2). A continuación damos los errores probables en la media del conjunto de las medidas a presiones diferentes:

	O ₂	CO ₂	N ₂ O
a) Pesada.....	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
b) Presión.....	0,5	0,5	0,5
c) Temperatura.....	0,5	0,5	0,5
d) Adsorción.....	0,01	0,81	0,8

(1) Crespi.—Loc. cit.

(2) Moles y Toral.—Loc. cit.

obteniéndose para error metódico total, expresado por $\sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + d^2}{n}}$

los valores

$$0,69 \quad 0,90 \quad \text{y} \quad 0,80 \cdot 10^{-5}$$

Este resultado es cuatro veces menor que el error metódico obtenido por Moles y Clavera (1) en una magnífica serie de 36 determinaciones de la densidad del nitrógeno a 760 mm.

Debe atribuirse este resultado principalmente a las mejoras que se han introducido en la medida de la presión y de la temperatura.

EL GAS PATRÓN OXÍGENO (2).—En trabajos anteriores hemos tenido ocasión de resumir críticamente los datos referentes a la densidad normal del gas patrón oxígeno (3). El valor medio del conjunto de 287 medidas diferentes realizadas por 14 autores distintos, corregidas de manera homogénea, con gas obtenido por cinco métodos diferentes y siguiendo técnicas bastante diversas, era

$$L_{760} = 1,42893 \pm 0,00002$$

En este conjunto se atribuía el mismo peso a todas las medidas, lo que en rigor no está justificado. Dejando a un lado las medidas anteriores a 1920 (en las que las correcciones son un poco aleatorias), se obtiene una serie de 132 medidas procedentes de cinco autores diferentes, cuya media es

$$L_{760} = 1,42893 \pm 0,000012,$$

prácticamente idéntica a la anterior. Se llega al mismo resultado a partir del conjunto de las medidas realizadas en Madrid después de 1921.

Dado el orden de magnitud de los errores probables, será preciso tener en cuenta desde ahora la corrección de adsorción que se había despreciado hasta el momento actual. Por consiguiente, hemos introducido esta corrección en los últimos resultados.

Actualmente se cuenta con un magnífico conjunto de medidas muy recientes de la densidad normal del gas oxígeno, realizadas en Madrid desde 1933, utilizando las mejoras logradas en la técnica durante estos últimos

(1) *Z. allg. anorg. Chem.*, **167**, 49, 1927.

(2) Las medidas recientes de Dole (*J. Chem. Phys.*, **4**, 277, 1936) confirmadas por los resultados de Morita y Titani (*Bull. Chem. Soc. Japan*, **11**, 414, 1936) acerca de las variaciones del peso atómico relativo del oxígeno procedente del aire o del agua, han sugerido la necesidad de abandonar el oxígeno como gas patrón. Considerando más a fondo el problema, se comprueba que la variación extrema observada para O (aire) : O (agua) es de $\pm 0,66 \cdot 10^{-5}$, número comprendido en los límites de los errores experimentales y que en el caso más corriente del oxígeno químico sería aún más bajo. También podría atribuirse dicha diferencia a indicios de ozono en el aire. Para las necesidades físico-químicas se puede conservar, por tanto, el patrón O_2 .

(3) E. Moles. *J. Ch. Phys.*, **19**, 100, 1921; *Ber.*, **59**, 740, 1926; *Z. allg. anorg. Chem.*, **167**, 49, 1927.

años y descritas anteriormente. Las medidas se han efectuado en tres aparatos diferentes y siguiendo distintos métodos. He aquí el resumen de los resultados:

Año	Autor	Modos de prep.	N.º de medidas	Método	Volumen de los matraces	L ₇₆₀
1934	Moles y Salazar	3	14	Matraz	987 ml	1,42895 ± 0,00001
					992	
1936	Moles y Toral	2	8	Matraz	581 »	1,42894 ± 0,00001
					455 »	
1936	Moles y Roquero	1	5	Volumétro	2560 »	1,42894 ± 0,00001
					2388 »	
1936	Moles y Garrido	2	6	Matraz	987 »	1,42894 ± 0,00001
					992 »	
1937	Moles y Escribano	1	9	Volumétro	2275 »	1,42894 ± 0,00001
					4550 »	

Como las medidas se han realizado en el mismo Laboratorio y bajo la misma dirección, parece legítimo tomar la media general de los valores medios

$$L_{760} = 1,42894$$

valor al que puede atribuirse una precisión de ± 0,000005. Así, pues, la densidad normal se conoce en el momento actual con un error de algunas unidades de la sexta decimal, precisión que rara vez se alcanza en esta clase de medidas. Los errores sistemáticos parecen no existir.

Parece adecuado añadir a este conjunto el resultado de la última serie de Baxter y Starkweather (1), que procede de seis medidas realizadas con todas las precauciones deseables y cuya media ha sido corregida de adsorción por nosotros

$$L_{760} = 1,42895 \pm 0,00001$$

La ley de la variación de la densidad con la presión se conoce también con precisión suficiente. Los mismos autores citados antes han realizado medidas a presiones inferiores a una atmósfera.

Damos aquí, al mismo tiempo que un resumen de los resultados, las ecuaciones correspondientes, calculadas por el método de los mínimos cuadrados. Asimismo se ha verificado este cálculo para la media general de todas aquellas series que poseen un mismo grado de precisión:

Autor	L _{760/760}	L _{506/760}	L _{380/760}	L _{253/760}
M. y S.	1,42893	—	1,42829	—
M. y T.	1,42894	1,42850	1,42829	—
M. y R.	1,42894	1,42850	1,42828	1,42804
M. y G.	1,42894	1,42848 ₅	1,42829	—
M. y E.	1,42894	—	1,42828 ₅	—
Media	1,42894	1,42849 ₅	1,42828 ₉	1,42804

(1) Loc cit.

Estos valores pueden expresarse por la ecuación

$$L_p = (1,427603 \pm 0,00001) + 0,001341 \cdot p$$

en que 1,427603 representa el valor de la *densidad límite*. En la tabla siguiente se comparan los resultados experimentales con los calculados, lo que muestra que, en efecto, la variación de la densidad es una función lineal de la presión:

p	L_p calc.	L_p hall.	$\Delta \cdot 10^{-5}$
1,6000	1,428944	1,428940	+ 0,4
0,6667	1,428497	1,428495	+ 0,2
0,5000	1,428271	1,428289	- 1,5
0,3333	1,42805	1,42804	+ 1,0

La desviación media es de 1:168.000. La extrapolación directa daría

$$L_{lim} = 1,427608$$

Efectuando el cálculo exclusivamente con los datos de Moles y Toral, se encuentra

$$L_p = (1,427643 \pm 0,000004) + 0,001295 \cdot p$$

La desviación media es 1:256.000. Por extrapolación directa, en este caso tendríamos

$$L_{lim} = 1,427650$$

en buen acuerdo con el cálculo anterior. No obstante, vemos que la densidad límite obtenida mediante la serie aislada M y T difiere en 1:28000 de la deducida de la media general, diferencia que es diez veces mayor que la desviación media. Hemos verificado el cálculo con los datos de Baxter y Starkweather corregidos de adsorción. A continuación damos los resultados:

$$L_p = (1,427608 \pm 0,000003) + 0,001346 \cdot p$$

p	L_p calc.	L_p hall.	$\Delta \cdot 10^{-5}$
1,0000	1,428954	1,428950	+ 0,4
0,7500	1,428617	1,428625	- 0,7
0,5000	1,428283	1,428283	\pm 0,0
0,2500	1,427945	1,427942	+ 0,3

La desviación media es de 1:250.000.

VOLUMEN MOLECULAR NORMAL.—El volumen molecular normal de un gas ideal, o sea, el volumen ocupado por una molécula-gramo a 0° C., bajo la presión de 1 atmósfera normal, podría deducirse teóricamente, a partir de un gas real cualquiera (según preconizaba Guye), introduciendo las correcciones necesarias para reducirlo al estado ideal. No obstante, siendo el

oxígeno el gas patrón cuyo peso atómico es por definición = 16,000, el volumen molar normal deducido a partir de éste no viene afectado por error en el peso atómico. La ley de desviación respecto del estado ideal se conoce bien, puesto que conocemos con precisión suficiente el valor de la densidad límite. A continuación damos los resultados para $V_0 = 32,000 : L (lim)$:

Autor	L_{lim}	V_0
Moles y Toral	1,427043	22,4145 ± 0,0001
Moles y Roquero	1,427619	22,4149 ± 0,0001
Moles y Salazar	1,427650	22,4144 ± 0,0001
Baxter y Starkweather	1,427608	22,4151 ± 0,0001
Media	1,427630	22,4147 ± 0,0001

El valor anterior está referido a la intensidad de la gravedad a 45° 980.616. Adoptando el valor patrón internacional $g = 980,665$ se convierte en $V_n = 22,4138$. De ahí, y adoptando como temperatura absoluta del hielo fundente $273,18 \pm 0,03$, valor más probable en el momento actual, se deduce para la constante general de los gases, expresada en lit./atm. el valor

$$R = \frac{22,4138}{273,18} = 0,082047$$

En las I. C. T. $V_n = 22,411$ lit. y $R = 0,08206$. En el Handb. d. Phys., $V_n = 22,4139$ lit. y $R = 0,082047$. Finalmente, Birge (1), en su estudio de las constantes generales adopta $V_n = 22,4135$ y $R = 0,082046$, prácticamente idénticos a los nuestros.

La diferencia extrema entre estos valores es de 1 : 45000; es, por consiguiente, superior a la precisión de los valores parciales, y aun siendo pequeña puede influir notablemente en el resultado del cálculo del peso atómico. Así ocurre con el peso atómico del carbono deducido de la densidad límite del CO_2 por Moles y Toral, 1,96333, con el que se obtiene:

V_0	M.	P. at. del C
22,415	44,0078	12,008
22,4145	44,0068	12,007

es decir, que aun tratándose de medidas muy precisas, es preferible atenerse siempre a la relación directa de los valores obtenidos por cada autor.

LEY DE LA VARIACIÓN DE L_p CON LA PRESIÓN.—Se acepta sin reservas que en los gases difícilmente liquidables la variación de L_p en el pequeño intervalo de presiones entre 0 y 1 atm. es una función lineal de p . Lo

(1) R. T. Birge. *Phys. Rev. Sup.* i, p. 1, 1929.

mismo ocurre con las isothermas de $p v$. Los números anteriores confirman en el oxígeno este punto de vista. También están de acuerdo con la ley lineal las medidas muy recientes con el Ne (p. eb. — 245°), el N₂ (— 196°), el CO (— 192°) y el A (— 183°) (1).

En los gases llamados fácilmente condensables (temperatura crítica por encima de 0° C.) las opiniones son todavía contradictorias en algunos casos. No obstante, recientemente se han realizado numerosas medidas muy precisas, teniendo en cuenta la corrección de adsorción, llegándose a la conclusión de que los gases liquidables se comportan de una manera idéntica a los difícilmente liquidables, es decir, que la variación de L_p o de $p v$ es una función lineal de p . Así, Howarth y Burt (2) lo han comprobado en el caso de las isothermas de C₂H₂ (— 84°), y Cawood y Patterson (3) en CF₄ (— 187), CO₂ (— 78,5°), N₂O (— 88,7°), CH₃Cl (— 24°), CH₃F (— 78°), C₂H₄ (— 102°) y SO₂ (— 10°): las excepciones (como el óxido de metilo, por ejemplo) deben proceder de errores experimentales, principalmente de no haber efectuado la corrección de adsorción (4). Vamos a analizar con más detalle el caso de las densidades de CO₂, N₂O, NH₃ y SiF₄, ejemplos típicos de gases fácilmente condensables y para los cuales se ha intentado expresar los resultados de la variación de L_p o de $p v$ como una función de segundo grado de p .

GAS CARBÓNICO CO₂.—Los resultados de las medidas efectuadas con T. Total, son los siguientes:

p	1,0000	0,75000	0,62500	0,50000
L_p	1,976938	1,973525	1,971850	1,970128

a partir de los cuales se calcula por el método de los mínimos cuadrados la ecuación

$$L_p = (1,963331 \pm 0,000008) + 0,013606 \cdot p$$

que reproduce satisfactoriamente los resultados:

p	L_p calc.	L_p hall.	$\Delta \cdot 10^{-5}$
1,0000	1,976937	1,976938	— 0,1
0,7500	1,973535	1,973525	+ 1,0
0,62500	1,971835	1,971850	— 1,5
0,5000	1,970134	1,970128	+ 0,6

con una desviación media de 1 : 200.000. Efectuando el cálculo con los re-

(1) Baxter y Starkweather.—Loc. cit.

(2) *Trans. Farad. Soc.*, 2º, 546, 1925.

(3) *J. Chem. Soc.*, 620, 1933.—M. Francis. *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1325, 1935.

(4) El caso del CH₃Cl calculado por Birge y Jenkins (loc cit.) es característico en este sentido. Los datos no corregidos de adsorción responden a una función en p^2 . Por el contrario, los corregidos pueden expresarse mediante una función lineal.

sultados *sin corregir*, de la adsorción, se obtiene también una función lineal:

$$L_p = (1,963538 \pm 0,000009) + 0,01350 \cdot p$$

en la que la desviación media es de 1 : 197.000. Así que las fórmulas de segundo grado que se han encontrado anteriormente para este gas proceden indudablemente de errores experimentales.

OXIDO NITROSO N₂O.—Este gas, como isostero del CO₂, se comportará indudablemente de manera idéntica a este último. Más adelante, al discutir las relaciones moleculares, veremos confirmado este punto de vista.

GAS AMONIACO NH₃.—Las medidas realizadas con Sancho, hace dos años, se han completado con otras realizadas con este mismo autor y con Roquero (1).

Entretanto hemos tenido ocasión de comprobar la regla graduada, lo que ha hecho introducir pequeñas correcciones en los resultados precedentes. A las primeras determinaciones a 1 y 0,5 atm., en las que se utilizó un gas amoniaco sintético, hemos de añadir otros dos resultados obtenidos a 0,75 y 0,6667 atm. con gas procedente de la pirolisis del Ni(NH₃)₆Br₃. Además, se ha calibrado el volumenómetro empleado realizando medidas con oxígeno, en colaboración con Roquero. De estas medidas hemos hecho uso anteriormente.

A continuación damos un resumen de los resultados una vez hechas todas las correcciones:

<i>p</i>	1,0000	0,75000	0,66667	0,50000
<i>L_p</i>	0,77140	0,768520	0,76755	0,765603
Volumen de los matraces... }	5572 ml	2560 ml	2560 ml	5572 ml
	2386 »	2386 »	2386 »	7950 »

Estos resultados pueden expresarse por la fórmula

$$L_p = (0,759877 \pm 0,000014) + 0,01153 \cdot p$$

como demuestra la siguiente comprobación:

<i>p</i>	<i>L_p</i> calc.	<i>L_p</i> hall.	$\Delta \cdot 10^{-33}$
1,0000	0,771411	0,771402	+ 0,9
0,7500	0,768527	0,768560	- 3,3
0,6667	0,767544	0,767580	- 1,4
0,5000	0,765609	0,765600	+ 4,4

La desviación media es de 1 : 96.000. El valor de la densidad a una atmósfera ha sido confirmado por Roquero, que obtuvo $L_{760} = 0,771405$ (2).

(1) En nuestro primer trabajo con Sancho (Loc. cit.) se había previsto un error sistemático en las medidas de Moles y Batuecas con este mismo gas (estos ANALES, 30, 701, 1932; 31, 172, 1933), para el que se había hallado $L_{760} = 0,77169$. Después hemos tenido ocasión de comprobar que, efectivamente, en todas estas medidas existe un error que afecta a todas las medidas realizadas por Batuecas en Madrid, y que procede de la corrección de temperatura del barómetro. Ver Moles y Sancho (estos ANALES, 34, 865, 1937).

(2) Resultados no publicados todavía.

TETRAFLUORURO DE SILICIO.—Las medidas en curso en el Laboratorio, hechas en colaboración con T. Toral, nos permiten anticipar, con carácter provisional, los resultados referentes a este interesante gas. Las medidas anteriores de Jaquerod y Tourpaian y de German y Booth para la densidad normal, discrepaban en 1 : 500 ($L = 4.693$ (J. y T.) y 4.684 (G. y B.)). El gas se ha preparado por pirolisis de $BaSiF_6$ muy seco y por la reacción conocida entre $SiO_2 + 2 CaF_2 + 2 H_2SO_4$. Los resultados han sido idénticos para ambos métodos. He aquí el resumen de los resultados corregidos de adsorción (teniendo en cuenta la analogía de constantes físicas con CO_2 y C_2H_4):

p	1,0000	0,75000	0,50000
L_p	4,69048	4,67878	4,667045

resultados que pueden expresarse por la ecuación

$$L_p = (4,643616 \pm 0,0000085) + 0,046870 \cdot p$$

siendo 4.643616 la densidad límite. La comprobación numérica nos da

p	L_p calc.	L_p hall.	$\Delta \cdot 10^{-5}$
1,00000	4,690486	4,69048	+ 0,6
0,75000	4,678768	4,67878	- 1,2
0,50000	4,667051	4,667045	+ 0,6

$$\text{Desviación media} = \sqrt{0,72} = 0,85 \cdot 10^{-5}$$

RELACIONES PARCIALES DE LAS DENSIDADES. — A partir de los datos anteriores podemos establecer la relación de las densidades límites $L_{lim}(g) : L_{lim}(O) = R_{lim}$, que multiplicada por 32.000 da el peso molecular buscado. Al mismo resultado se llega deduciendo por extrapolación de cada par de valores de L_p a una misma presión p , el límite de las relaciones parciales, es decir, $R_p, R'_p, R''_p, \dots R_0 (= R_{lim})$. A continuación damos los resultados:

Relación $CO_2 : O_2$.

p	$L_p(CO_2)$	$L_p(O_2)$	R_p	R_0
1,0000	1,976938	1,428940	= 1,383496	1,375169 1,375277 1,375212
0,7500	1,973525	1,428624	= 1,381417	
0,6667	1,972414	1,428500	= 1,380758	
0,5000	1,970128	1,428295	= 1,379356	
0,0000	1,963331	1,427643	Media de R_0 = R_{lim}	= 1,375219 = 1,375215

La diferencia entre estos dos valores es $0,3 \cdot 10^{-5}$.

Creemos interesante efectuar el cálculo utilizando únicamente los valores a 1 y 0,5 atm. De esta forma se encuentra:

$$\left. \begin{aligned} \rho_{760/760} \frac{1,976938}{1,428940} &= 1,383496 \\ \rho_{380/760} \frac{1,970128}{1,428295} &= 1,379350 \end{aligned} \right\} 1,375212 = R_0$$

valor que resulta prácticamente idéntico al deducido partiendo de las densidades límites 1,375215. Vemos, por consiguiente, que la extrapolación entre 1 y 0,5 atm. da para la densidad límite valores que están en buen acuerdo con los calculados por vía analítica:

	L_{760}	$L_{380/760}$	L_{lim}	R
CO ₂	1,976938	1,970128	1,963318	1,375215
O ₂	1,428940	1,428295	1,427650	

Relación N₂O : O₂.

Como el óxido nitroso es un compuesto isostero del CO₂, es lógico suponer que se comporte de manera análoga, como se ha indicado antes. A partir de los números hallados con T. Toral, se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} \rho_{760/760} \frac{1,978215}{1,428940} &= 1,384393 \\ \rho_{380/760} \frac{1,970990}{1,428295} &= 1,379960 \end{aligned} \right\} = 1,375527 = R_0$$

En este caso, la densidad límite deducida por extrapolación es:

	L_{760}	$L_{380/760}$	L_{lim}	R ₀
N ₂ O	1,978215	1,970990	1,963765	1,375522
O ₂	1,428940	1,428295	1,527650	

resultado idéntico al anterior, como era de esperar.

Relación NH₃ : O₂.

ρ	$L_{\rho}(\text{NH}_3)$	$L_{\rho}(\text{O}_2)$	R	R ₀
1,0000	0,771402	: 1,42894	= 0,539842	0,532315 0,532208 0,532304 0,532275
0,6667	0,767580	: 1,42850	= 0,537333	
0,5000	0,765600	: 1,42829	= 0,536025	
0,3333	0,763740	: 1,42804	= 0,534817	
0,0000	0,759877	: 1,42761	= 0,532272	

Extrapolando entre 1 y 0,5 atmósferas obtenemos $R_0 = 0,532208$ y $L_{lim} = 0,759798$, valores que están en buen acuerdo con los procedentes del cálculo analítico. Las diferencias son $2 \cdot 10^{-5}$ para R y $0,8 \cdot 10^{-5}$ para

la densidad límite. Estas diferencias son algo superiores a las encontradas en los gases anteriormente considerados, pero están dentro de los límites establecidos para esta índole de medidas.

Relación $F_4Si : O_2$.

p	$L_p(F_4Si)$	$L_p(O_2)$	R	R_0
1.00000	4,69048 ₆	1,428940	3,28249	
0,75000	4,67878	1,428624	3,27502	3,25261
0,50000	4,66704 ₅	1,428295	3,26756	3,25263
0,00000	4,64361 ₆	1,427643	R_0 3,25264 ₅	3,25262

Los resultados muestran una concordancia satisfactoria ya que la diferencia no llega a ser de 1.10^{-5} .

CÁLCULO DE LOS PESOS MOLECULARES.—El conjunto de todos estos datos permite calcular valores muy exactos del peso molecular y deducir a continuación los pesos atómicos correspondientes.

Creemos oportuno añadir aquí las relaciones de las densidades calculadas a partir de las medidas (*) de Moles y Salazar (1) para $CO : O_2$ y $N_2 : O_2$, así como de Moles y Garrido para $N_2 : O_2$ (2):

	$L_{760/760}$	$L_{380/760}$	L_{lim}	R_{lim}
CO	1,25000	1,24974	1,24948	} 0,87520 0,87552
O_2 (Moles y Salazar)	1,42893	1,42829	1,42763	
N_2	1,25047	1,25020	1,24992	
P.....	760/760	380/760	lim	} 0,87520 = R_0 0,875496 0,875530
$CO : O_2$	0,87477	0,874985	0,87520	
$N_2 : O_2$ (M. y S.)	0,87511	0,875306	0,875496	
* (M. y G.)	0,87507	0,875300	0,875530	

A continuación puede verse el conjunto de los pesos moleculares y atómicos calculados:

Peso molecular de CO_2

	M^{CO_2}	P. atom. de C
Con R_{lim}	$32,000 \times 1,375215 = 44,0069$	12,0069
R_0	$32,000 \times 1,375219 = 44,0070$	12,0070
$R_{0,5-1}$	$32,000 \times 1,375212 = 44,0067$	12,0067
Media		12,007

(*) Estos resultados han sido corregidos de la adsorción.

(1) Moles y Salazar.—Loc. cit.

(2) Datos inéditos.

Peso molecular de CO

		M_{CO}	
R_{lim}	$32,000 \times 0,87520 =$	28,0064	12,0064
$R_{0,5-1}$	$32,000 \times 0,87520 =$	28,0064	12,0064
	Media.....		<u>12,0064</u>

 Peso molecular de N₂O

		M_{N_2O}	P. atom. de N
R_{lim}	$32,000 \times 1,375522 =$	44,0167	14,0083
$R_{0,5-1}$	$32,000 \times 1,375527 =$	44,0168	14,0084
	Media.....		<u>14,0083</u>

 Peso molecular de NH₃

		M_{NH_3}	
R_{lim}	$32,000 \times 0,532272 =$	17,0327	14,0084
R_0	$32,000 \times 0,532275 =$	17,0328	14,0085
	Media.....		<u>14,0084</u>

 Peso molecular de N₂

		M_{N_2}	
R_{lim}	$32,000 \times 0,87552 =$	28,0166	14,0083
R_0	$32,000 \times 0,87550 =$	28,0160	14,0080
$R_{0,5-1}$	$32,000 \times 0,87553 =$	28,0169	14,0084
	Media.....		<u>14,0083</u>

 Peso molecular de F₄Si

		$MSiF_4$	P. atom. de F
R_{lim}	$32,000 \times 3,25262 =$	104,084	18,995
R_0	$32,000 \times 3,25645 =$	104,085	18,995

El peso atómico de F se ha deducido admitiendo Si = 28.103, valor hallado por Hönigschmid y Steinheil (1924) y confirmado por Weatherill y Brundage (1932). Con el adoptado en la tabla internacional, debido a Baxter, Weatherill y Scripture Si = 28.063 (1923), se deduce F = 19.005, resultado inadmisibles. El resultado definitivo nuestro podrá decidir la cuestión.

En este conjunto de resultados se observa que las diferencias entre los pesos moleculares calculados a partir de los valores límites obtenidos por extrapolación y los calculados a partir de los valores límites obtenidos por vía analítica, son despreciables, siempre que los datos experimentales tengan una precisión suficiente. Por consiguiente, bastará con la extrapolación entre 1 y 0,5 atm., incluso en las medidas de mucha precisión, siempre que se establezcan con todo rigor las condiciones de presión, temperatura y pesada, así como la corrección de adsorción y operando siempre con relación directa al gas patrón: oxígeno.

CÁLCULO DE LA DESVIACIÓN DE COMPRESIBILIDAD A_0^1 Y DE LA DESVIACIÓN A LA LEY DE AVOGADRO $1 + \lambda$.—Por definición tenemos:

$$1 - A_0^1 (p_1 - p_0) = \frac{p_0 v_0}{p_1 v_1}$$

de donde se deduce, para $p = 1$ atm.:

$$A_0^1 = \frac{d(pv)}{dp}$$

Si tenemos en cuenta que los valores de pv son inversamente proporcionales a los de L_p y si tomamos como unidades: $p_1 v_1$, el volumen del litro normal (o su inversa, la densidad) y la presión de 1 atm., para las demás presiones tendremos la siguiente fórmula:

$$p' v' = \frac{L_p}{L_{p'}}$$

en que L_p es la densidad normal y $L_{p'}$, $L_{p''}$, $L_{p'''}$... la densidad a las presiones p' , p'' , p''' ..., referidas a 760 mm. mediante la fórmula de los gases perfectos, lo que nos permite deducir $d(pv)/dp = A_0^1$.

Por otra parte, hemos indicado que la desviación a la ley de Avogadro viene definida por

$$1 + \lambda = \frac{p_0 v_0}{p_1 v_1}$$

De donde podemos deducir

$$1 + \lambda = \frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = \frac{L_0}{L_{\text{lim}}}(1)$$

Sólo a título informativo damos estos valores de A_0^1 , ya que no interviene en absoluto en los cálculos de los pesos moleculares, punto sobre el que queremos insistir.

(1) Una vez más queremos llamar la atención sobre la variedad de notaciones utilizadas por los diferentes autores, todos ellos autoridades en la materia. A esta variedad se deben, en gran parte, las confusiones en la forma de expresar los resultados. He aquí un resumen de estas notaciones:

A U T O R	Densidad normal	Desviación de compresibilidad	Desviación a la ley de Avogadro	Volumen molecular normal
D. Berthelot.....	d	A_0^1	—	V_0
P.-A. Guye.....	L_0	A_0^1	$1 + \lambda$	R
G. Birge.....	L_p	λ_0	$1 + \lambda$	V_0
Lord Rayleigh.....	—	α	—	—
G. Baume.....	L_0	—	"	K

A'_0 (a partir de los datos de Moles y Toral) en el oxígeno.

Lp	p	p^v	$d(p^v) : dp = A'$
1,42894	1,0000	1,000308 1,000455	0,000924
1,42850	0,6667		0,000910
1,42829	0,5000		0,000917

de aquí deducimos: $1 + \lambda(1) = \frac{1}{1 - A'_0} = 1,000918$. La relación entre

las densidades es $L_{760}/L_{11m} = 1 + \lambda(2) = 1,000916$, idéntico al anterior. Asimismo se ha hecho el cálculo con los otros datos relativos al oxígeno, así como con los datos correspondientes a N_2 , CO, N_2O , CO_2 , NH_3 , SiF_4 . A continuación damos un resumen de los resultados:

G A S	A'_0	$1 + \lambda(1)$	$1 + \lambda(2)$
Oxígeno (M. y T.).....	0,000917	1,000918	1,000916
» (M. y R.).....	0,000930	1,000931	1,000936
» (B. y S.).....	0,000928	1,000929	1,000940
Nitrógeno.....	0,00043	1,00043	1,00043
Oxido de carbono.....	0,00040	1,00040	1,00040
Protóxido de nitrógeno.....	0,00733	1,00736	1,00738
Anhídrido carbónico.....	0,00691	1,00695	1,00693
Amoníaco.....	0,01502	1,01525	1,01527
Tetrafluoruro de silicio.....	0,01002	1,01008	1,01009

Fácilmente se ve que estos resultados difieren muy poco de los mejores números recogidos en las Tablas de constantes, procedentes unos de las medidas directas de p^v y deducidos otros de las densidades a presiones reducidas.

Si los cuerpos químicos elementales fuesen *cuerpos simples puros*, el camino más seguro para determinar las masas atómicas sería el método físico de los espectros de masa. Sin embargo, como la mayoría de los elementos son *cuerpos simples mixtos* y no se conoce con precisión suficiente la proporción isotópica relativa ni aun en el elemento patrón oxígeno, es preciso atenerse siempre a la comprobación físico-química. También es muy notable la inseguridad en el caso de masas isotópicas aisladas así como para el factor que permite pasar de la escala física a la escala química (su valor más probable en el momento actual es $1,000275 \pm 0,00005$). Todas estas circunstancias nos permiten considerar que el camino más seguro para establecer los valores de los pesos atómicos químicos de los elementos capaces de dar derivados gaseosos bastante sencillos, es el método de las densidades límites tal como se acaba de desarrollar aquí.

Por consiguiente, el perfeccionamiento del método de las densidades límites está justificado desde todos los puntos de vista.

Para concluir: el método de D. Berthelot para determinar pesos moleculares de gases, en su forma más sencilla y lógica permite establecer una serie de relaciones entre las densidades, determinadas en condiciones idénticas, por el mismo autor, del gas estudiado y del oxígeno tomado como patrón, a presiones comprendidas entre 1 y 0,5 atm. A partir de los resultados así obtenidos se pueden deducir por vía analítica o por extrapolación directa las densidades límites aisladas o el límite de las relaciones de las densidades, excluyéndose los errores sistemáticos.

De estos datos se obtiene el peso molecular buscado mediante la fórmula

$$\frac{L_{\text{lim}}(g)}{L_{\text{lim}}(O)} = R_{\text{lim}} = R_0$$

y

$$M = R_0 \cdot 32,000$$

sin necesidad de recurrir a otras magnitudes auxiliares como V_0 , A o $1 + \lambda$. Antes por el contrario, son estas magnitudes las que se pueden deducir con ventaja a partir de los resultados obtenidos.

Los perfeccionamientos logrados recientemente en la determinación de la presión, la temperatura y en las pesadas nos han permitido llegar a la precisión del orden de 10^{-5} , rara vez alcanzada en esta clase de medidas.

Los resultados más recientes muestran que en los gases fácilmente condensables, como en los difícilmente liquidables, la variación de L_p o de $p v$ con p , es una función lineal de la presión en el intervalo 0-1 atm. y que las desviaciones observadas proceden de errores experimentales.

A partir del conjunto de los resultados más exactos para los gases CO , CO_2 , N_2 , N_2O , NH_3 , SiF_4 y O_2 , se han calculado los valores más probables de los pesos atómicos de C y de N y se han deducido asimismo los valores más probables de F, de L_{760} y de V_0 del gas patrón oxígeno. Se han calculado asimismo el volumen molecular normal V_n (referido a $g = 980.665$) y el valor de la constante general de los gases en lit./atm. Finalmente se han deducido los valores de A y de $1 + \lambda$ para todos los gases estudiados.

II.—MÉTODOS DE LAS PRESIONES LÍMITES.

Desde hace bastante tiempo se ha venido empleando la microbalanza en la determinación de densidades gaseosas, sobre todo en los casos en que es exigua la cantidad de gas disponible. Como ejemplo magistral de esta clase de medidas merece recordarse la determinación de la densidad y peso mo-

lecular de la emanación de radio en el laboratorio Ramsay, llevada a cabo con unas décimas de milímetro cúbico de gas.

No obstante, el primero que previó el empleo sistemático de la microbalanza, bajo su forma actual de método de presiones límites, fué Guye (1), con motivo de una memoria de T. S. Taylor, acerca de la revisión de los pesos atómicos de helio e hidrógeno. Guye realiza un estudio crítico muy detenido en el que plantea de modo claro las ventajas e inconvenientes del método, a la vez que establece las fórmulas correctas de cálculo. Proclama las indudables ventajas de la microbalanza, que elimina la enojosa operación de las pesadas y que permite multiplicar las medidas en espacio de tiempo relativamente breve y a partir de una misma y reducida masa de gas. La determinación de las presiones, base del método, se reduce a una medida de longitud que puede hacerse con precisión considerable. Señala la necesidad de operar a 0° para evitar errores y correcciones y prevé ya como inconveniente o limitación del empleo de la microbalanza, el fenómeno de la adsorción, haciendo presente que su influencia será tanto mayor cuanto menor sea el tamaño del flotador empleado, preconizando el empleo de varios flotadores de diferente tamaño para eliminar en lo posible la influencia de aquella.

Guye prevé la posibilidad de determinar con la microbalanza no sólo la densidad normal a 0° del gas, sino también el coeficiente de compresibilidad y por tanto, el cálculo exacto de pesos moleculares y atómicos.

El método de la microbalanza ha sido perfeccionado considerablemente en época moderna, debiendo mencionar en este sentido los trabajos de Stock y colaboradores y sobre todo los del laboratorio del Prof. R. Whytlaw-Gray, de Leeds. En todos estos trabajos han sido tomadas en cuenta las correcciones principales que han de aplicarse al método, aparte de operar a temperatura constante, a saber, la corrección que podemos llamar corrección Rayleigh, por la deformación que experimenta el flotador de la microbalanza al variar la presión y sobre todo la corrección de adsorción del gas por la microbalanza.

El empleo del método en su forma más correcta ha sido realizado únicamente por Whytlaw-Gray y sobre todo por Cawood y Patterson, debiéndose precisamente a estos últimos autores la denominación realmente afortunada de *método de las presiones límites*, con que deberá conocerse de ahora en adelante.

En el método de la microbalanza un flotador generalmente de cuarzo, unido o colgado del extremo de una varilla o cruz de la misma materia, va contrapesado en el otro extremo de la cruz mediante piezas también de cuarzo a las que se procura dar igual superficie que al flotador. El eje va

(1) Ph. A. Guye, *Journ. Chim. Phys.*, **16**, 46, 1918.

suspendido de dos hilos soldados, de cuarzo (balanza de torsión) o apoyado sobre cuchillas o agujas que descansan sobre planos de cuarzo o de ágata (balanza de oscilación). El sistema va encerrado en una caja hermética enlazada con un barómetro de precisión y aislado térmicamente. El flotador lleva un índice que permite situarlo en posición 0, de equilibrio, introduciendo en el recipiente gas hasta una presión p , determinada. La operación se realiza con el gas patrón oxígeno y luego con el gas que se estudia, obteniéndose dos valores p_1 y p_2 de la presión, cuya relación se comporta como la inversa de los respectivos pesos moleculares

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{M_2 (1 - A_1 p_1)}{M_1 (1 - A_2 p_2)}$$

corregidos de la desviación a la ley de Avogadro.

Cawood y Patterson (1) plantean el problema en la forma siguiente: "Se ha comprobado para todos los gases, excepto los muy compresibles, que la curva de $p v = f(p)$ es lineal dentro de los límites de error experimental, que es del orden de 1 : 20.000, para cada caso particular. Por tanto, las isothermas pueden representarse por la ecuación de D. Berthelot

$$p v = p_0 v_0 (1 - A p)$$

donde p es la presión en atmósferas y v el volumen en litros. Esta ecuación únicamente se cumple en el intervalo 0-1 atm. y A , desviación a la ley de Boyle, es la llamada compresibilidad.

Como la corrección $A p$ se convierte en cero, para la presión $p = 0$, resulta que

$$p_0 v_0 = R T \frac{W}{M}$$

donde W representa el peso de gas estudiado, M su peso molecular, R la constante general de los gases y T la temperatura absoluta.

Por tanto,

$$p v = R T \frac{W}{M} (1 - A p)$$

y

$$p = R T \frac{D}{M} (1 - A p)$$

donde D es la densidad del gas. En el método de la microbalanza se determinan las presiones bajo las cuales dos gases (uno de ellos de peso mo-

(1) W. Cawood y H. S. Patterson. *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, **236**, 77, 1936.

lecular conocido) tienen idéntica densidad, indicada por la posición del flotador en equilibrio.

Así,

$$p_1 = RT \frac{D}{M_1} (1 - A_1 p_1)$$

y

$$p_2 = RT \frac{D}{M_2} (1 - A_2 p_2)$$

de donde

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{(1 - A_1 p_1)}{(1 - A_2 p_2)} = r \quad [I]$$

La relación r de las presiones, medidas bajo estas condiciones, tiende a ser igual a la inversa de la relación de los pesos moleculares (por tanto, de los pesos del litro normal) cuando las presiones se hacen infinitamente pequeñas y la corrección de compresibilidad resulta despreciable.

Si tomamos en un sistema de coordenadas los valores de $r = f(p)$, se obtiene una función lineal según se ve al diferenciar [I],

$$\frac{dr}{dp_1} = \left(A_2 - \frac{M_2}{M_1} \cdot A_1 \right) = \text{const.} \quad [II]$$

Así, si se determinan diferentes valores de r para densidades diferentes (variando el peso del flotador que se equilibra en la microbalanza), se obtendrá un gráfico en el que extrapolando hasta la presión $p = 0$, se deduce la relación límite, que es igual a la inversa de la relación de pesos moleculares (r).

(1) Nuestro colega M. Crespi nos comunica una modalidad muy interesante de formular este punto de vista. De la ecuación [I], eliminando p_2 , se obtiene

$$r = p_1 \left(A_2 - A_1 \frac{M_2}{M_1} \right) + \frac{M_2}{M_1}$$

y eliminando p_1 ,

$$\frac{1}{r} = p_2 \left(A_1 - A_2 \frac{M_1}{M_2} \right) + \frac{M_1}{M_2}$$

o sea, que r es una función lineal de p_1 y que $1/r$ es función lineal de p_2 . Para el límite, es decir, para $p_1 = 0$, $p_2 = 0$, $r_0 = M_2/M_1$, es decir, que esta relación es siempre la misma, dentro de los límites de validez de la ecuación de D. Berthelot $p v = p_0 v_0 (1 - \Lambda p)$, para cualquier temperatura a que se hagan las medidas. Tomando

$$A - A_1 \frac{M_2}{M_1} = m_1 \quad \text{y} \quad A_1 - A_2 \frac{M_1}{M_2} = m_2$$

resulta que

$$-\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_2}{M_1}$$

o sea, que el cociente de los coeficientes angulares de aquellas dos funciones lineales, es igual

Puede calcularse también la compresibilidad de uno de los gases conocida la del otro

$$\frac{M_2}{M_1} = r \cdot \frac{(1 - A_2 p_2)}{(1 - A_1 p_1)}$$

La relación se cumple para cualquier valor de la densidad; por tanto, si tomamos dos valores r' y r'' de la relación, podemos escribir

$$r' \cdot \frac{(1 - A_2 p'_2)}{(1 - A_1 p'_1)} = r'' \cdot \frac{(1 - A_2 p''_2)}{(1 - A_1 p''_1)}$$

donde la única incógnita es, por ej., A_1 , siendo todas las demás magnitudes conocidas experimentalmente.

El método de la microbalanza resulta, por tanto, una variante del de las densidades límites, pudiendo denominarse adecuadamente método de las presiones límites. Determinando valores de la relación para diferentes densidades puede medirse el peso molecular y la compresibilidad del gas.

El método constituye una modalidad muy elegante y cómoda de la aplicación de las ideas de D. Berthelot. Ya hemos indicado que su empleo requiere el operar a temperatura constante, de preferencia a 0°C ., la medida de la presión y la obtención de cantidades reducidas de gas puro. El principal inconveniente, ya previsto por Guye y que se ha confirmado en la práctica, según veremos en seguida, es la adsorción de los gases por el flotador de la microbalanza, adsorción que da origen a perturbaciones menos fáciles de corregir que en el caso de los matraces, ya que no puede medirse directamente, ni siquiera de modo aproximado y que ha tratado de eliminarse por una compensación. El éxito de esta compensación no es suficiente, a nuestro modo de ver, como no lo es en la medida de las isothermas de $p v$ tampoco, con lo que la exactitud del método queda bastante limitada.

Vamos a estudiar críticamente las medidas modernas practicadas por

a la relación de pesos moleculares de los dos gases, y como $m_1 = (r - r') : (p_1 - p'_1)$ y $m_2 = \frac{1/r - 1/r'}{p_2 - p'_2}$, para todos los pares de valores de r , p_1 y p_2 se tendrá que

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r' (p_2 - p'_2)}{(p_1 - p'_1)} = \frac{M_2}{M_1} = r_0,$$

o sea la relación límite. Y como $r = p_1/p_2$ y $r' = p'_1/p'_2$, se deduce finalmente que

$$r_0 = \frac{M_2}{M_1} = \frac{\frac{1}{p'_2} - \frac{1}{p_2}}{\frac{1}{p'_1} - \frac{1}{p_1}}$$

La relación límite se obtiene, pues, *directamente*, sin necesidad de extrapolación a partir de dos pares de valores de la presión, medidos experimentalmente.

el método de las *presiones límites* y que reunen, a nuestro modo de ver, garantías suficientes.

MEDIDAS DE STOCK Y RITTER (1).—Estos autores han dado a conocer en tres memorias sucesivas los resultados de sus estudios sobre el empleo de la microbalanza como instrumento de precisión para determinar densidades y por tanto pesos moleculares de gases y también como medio analítico-técnico para determinar la composición de mezclas gaseosas a partir de la densidad.

Stock y Ritter han propuesto varios tipos de microbalanza. Sólo hemos de ocuparnos de los tipos que llaman de precisión. Los modelos son siempre de oscilación, es decir, la microbalanza constituida por una cruz, rígida, de hilo de cuarzo, que lleva soldado a un extremo el flotador constituido por una esferita hueca de cuarzo, de unos 13-14 cc de capacidad. Al extremo opuesto lleva soldada la cruz un contrapeso con un índice, todo ello de cuarzo. La cruz va apoyada sobre dos pequeñas cazoletas de ágata (como los de máquina de reloj), mediante unas agujas de acero pegadas a la cruz con baquelita. El cero (posición de equilibrio del flotador) se regula mediante diversos artificios, de preferencia por compensación electromagnética conseguida sobre un pequeño núcleo de hierro dulce encerrado en la cruz.

La microbalanza va encerrada en una caja de vidrio ordinario que deja el mínimo espacio posible y toda ella soldada a la lámpara, de modo que para corregir los defectos o limpiar, es necesario cortar la envolvente. Stock y Ritter han operado en aparatos exentos de llaves engrasadas, que sustituyen por cierres de mercurio del tipo ideado por Stock, intercalando un condensador con aire líquido para privar de vapor de mercurio la caja de la microbalanza. Esta la mantienen a 0° C. en hielo fundente, quedando, en cambio, el barómetro, a la temperatura ambiente.

Las medidas realizadas por Stock y Ritter con la micro de precisión, se han limitado al gas etileno, al que proponen como gas patrón en vez del oxígeno que consideran menos fácil de purificar. En efecto, dan varias series de medidas en las que aparecen variaciones sensibles de la densidad del oxígeno obtenido siguiendo métodos ya consagrados. No obstante, los autores cometen algunos errores en el cálculo de la densidad (así la corrección de compresibilidad del oxígeno en el ejemplo de la Memoria II, pág. 210, está equivocada, tomando el factor $12,8 \cdot 10^{-6}$, en lugar de $18,6 \cdot 10^{-6}$. Con este último el valor deducido para el litro de oxígeno resulta = 1,42891, perfectamente correcto), y según deducen de un ensayo realizado con SO_2 , en condiciones adecuadas, la adsorción *no influye nada en las medidas*, con-

(1) A. Stock y G. Ritter. *Zeit. ph. Chem.*, **119**, 333, 1926; **124**, 204, 1926; **126**, 1927, y Haber-Bd., 47, 1928.

clusión que conceptuamos equivocada y que discrepa totalmente de los resultados obtenidos por Whytlaw-Gray y por Cawood y Patterson. Por otra parte, los trabajos de Stock y Ritter presentan el grave inconveniente del modo de expresar los resultados. Si bien determinan la relación de presiones para dos valores diferentes de la densidad, resulta que no dan la interpretación adecuada estableciendo un sistema de valores de la relación de presiones que les permita extrapolar r al valor límite para $p = 0$, sino que calculan en cada caso la densidad del gas, admitiendo que la relación de presiones es igual a la inversa de la relación de densidades de los gases estudiados y tomando uno de ellos como patrón, en este caso el etileno, deducen la densidad de éste a la presión medida, por los datos de la densidad y la compresibilidad de otro autor y deducen la densidad del oxígeno (procedimiento algo peregrino). A partir del dato anterior y la presión observada para la igualdad, calculan por la fórmula de los gases perfectos el valor a 760 que se corrige de compresibilidad mediante el coeficiente deducido por otros autores.

Este modo de proceder, del todo inadecuado, da como resultado acumular todos los errores posibles, prescindiendo de utilizar datos obtenidos directamente (p. ej., la compresibilidad deducida en la forma antes indicada) y tomando para calcular el valor del *gas patrón* oxígeno, otro gas peor conocido, el etileno. Según ha podido verse en la exposición que antecede, el dato directo suministrado por la extrapolación a la presión límite es el peso molecular del gas estudiado, con relación al patrón $O_2 = 32.000$, lo mismo exactamente que en el caso de las densidades límites antes expuesto. El cálculo de la corrección de compresibilidad y el del litro normal resultan accesorios para el método de las presiones límites, y además vienen afectados, según veremos en seguida, por el error de adsorción de modo muy considerable.

En resumen, los trabajos de Stock y Ritter, aparte de las innovaciones aparativas han aportado muy poco a las medidas de pesos moleculares exactos de cuerpos gaseosos. En efecto, con los datos deducidos para el etileno (II memoria, pág. 216) y eliminando los errores de cálculo cometidos por los autores, se deduce: a) para la densidad límite del etileno $L_{11m} = 1,25267$, por tanto, el peso molecular de C_2H_4 resulta

$$1,25267 \times 22,4145 = 28,078$$

de donde, adoptando para $H = 1,0081$

$$C = 12,023$$

resultado totalmente inadmisibles. La desviación a la ley de Avogadro $1 + \lambda = L_0 : L_{11m} = 1,0063$, y no $1,0079$ como indica el trabajo original. Probablemente, operando con los datos directos estas anomalías no se-

rían tan considerables y ponen de manifiesto la influencia segura del error de adsorción, que no debía notarse, según sus autores. Merece notarse asimismo que en los trabajos de Stock y Ritter las medidas de presión se hacen a $\pm 0,05$ mm., precisión a todas luces insuficiente para medidas de esta índole.

DETERMINACIÓN DEL PESO ATÓMICO DEL XENON.—Siguiendo un orden cronológico, hemos de examinar ahora el trabajo de Whytlaw-Gray, Patterson y Cawood (1) acerca del peso atómico del xenon, trabajo que inaugura la serie de los efectuados en Leeds y que son realmente notables por el cúmulo de perfeccionamientos aportados a la técnica. Por tratarse de un gas muy raro, fué necesario el empleo de una micro de mínimo tamaño. En efecto, el flotador tenía escasamente un volumen de 2 cc y era como el resto del aparato, de cuarzo. La microbalanza era del tipo de torsión con el flotador suspendido al extremo de un hilo de cuarzo, que lleva soldado al extremo opuesto un cubreobjeto, de cuarzo refundido en sus bordes hasta conseguir que presente una superficie equivalente a la del flotador. La cruz de la micro va suspendida de un armazón de cuarzo, mediante dos hilos finísimos soldados frente a frente, formando ángulo recto con la cruz.

Los autores determinan la contracción del flotador, que resultó ser de 2.10^{-4} cc para 1 atmósfera, o sea de 1 : 10.000. Consideran eliminado el error de adsorción al compensarse ésta entre el flotador y el contrapeso. Las medidas las realizan a 18° C. Los datos obtenidos son los siguientes:

P_{O_2}	P_X	R	$R_{corr.}$
627,82	152,937	4,1051	4,1049
329,85	80,380	4,1036	4,1035

$$R_{lim} = 4,1020, \text{ de donde } X = 32,00 \times 4,1020 = 131,26$$

Aplicando la fórmula indicada más arriba, para el cálculo de la desviación a la ley de Avogadro se obtiene $1 + \lambda(X) = 1,0068$ a 18° C. Asimismo puede calcularse el peso del litro normal a partir de la relación límite de presiones por la fórmula

$$L_x = L_o \frac{(1 + \lambda)_x}{(1 + \lambda)_0} \times R \quad (2)$$

o bien, como $L_o : (1 + \lambda)_0$ es precisamente el valor de la densidad límite del oxígeno conocida con gran precisión, según vimos al tratar del método de las densidades límites, se llegará al valor de la densidad multiplicando el litro límite de oxígeno por la desviación a la ley de Avogadro, a 0° C. y para 1 atm. Este dato ha sido calculado a partir de las medidas de la den-

(1) R. Whytlaw-Gray, W. Cawood y H. S. Patterson. *Proc. Roy. Soc.*, **134**, 7, 1931.

(2) Esta fórmula es idéntica a la propuesta por Guye para el cálculo exacto de la den-

sidad realizadas por Heuse y Otto (1) directamente a 0° y resulta ser $1 + \lambda = 1,00706$, valor que difiere muy poco del deducido por los autores a 18° $1,0068$. Esta, corregida a 0° , se convertiría aproximadamente en $1 + \lambda = 1,0085$. Para la densidad normal obtendremos, por tanto,

$$L_{(x)} = 1,427630 \times 1,00706 \times 4,1020 = 5,897$$

y

$$L_{(x)} = 1,427630 \times 1,0085 \times 4,1020 = 5,906$$

El valor exacto de la densidad, deducido de las medidas de Heuse y Otto, es precisamente $L_x = 5,896$ (por el método de los matraces), con lo que queda de manifiesto que el resultado deducido de las presiones límites para $1 + \lambda$ es erróneo, como lo era el del etileno. Esta discrepancia debe atribuirse, en nuestro sentir, a que la supuesta compensación para la adsorción no es todo lo eficaz que debe ser y se manifiesta sobre todo en las medidas a presiones bajas dada la forma *sui generis* de las curvas de saturación en función de la presión. Este hecho se repite en todos los casos y manifiesta su influencia sobre los pesos moleculares y atómicos calculados. Para el xenon, las medidas más precisas de Aston permiten deducir el valor corregido $X = 131,30$, que difiere $1/3285$ del hallado por Whytlaw-Gray, Patterson y Cawood, diferencia bastante sensible, aun cuando se trata de un gas de difícil purificación y para el que no se corrigió de adsorción.

DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR DEL FLUORURO DE METILO. PESO ATÓMICO DEL FLUOR.—Utilizando el mismo tipo de balanza que en el trabajo anterior, Cawood y Patterson (2) llevan a cabo la determinación de la relación límite de presiones que les permite calcular el peso atómico del gas fluoruro de metilo, obtenido por dos métodos diferentes y purificado con todo esmero. Las medidas se realizaron a 21° , teniendo el barómetro en baño de agua, y la escala de vidrio colocada, no frente, sino al lado del tubo barométrico, efectuando las lecturas con catetómetro. A continuación damos un resumen de los resultados:

sidad al criticar el trabajo de Taylor (v. loc. cit.). En efecto, Guye deduce

$$L_{He} = \frac{L_0 P'}{p} \left[1 - A_0 (p_{760} - p') + A_{He} (p_{760} - p) \right],$$

en donde representando $p' : p$ por r :

$$L_{He} = L_0 \cdot r \cdot \left[1 - A (p_{760} - p') + A (p_{760} - p) \right]$$

que para valores extremos de la presión se convierte en

$$L_{He} = L_0 \cdot r \cdot \frac{(1 - A_0 p)}{(1 - A_{He} p)} = L_0 \cdot r \cdot \frac{(1 + \lambda_{He})}{(1 + \lambda_0)}$$

(1) Heuse y Otto. *Phys. Zeit.*, **35**, 57, 1934.

(2) W Cawood y H. S. Patterson. *Journ. Chem. Soc.*, 1932, 2180.

P _O	A _O	P _{FCH₃}	A _{FCH₃}	R	PM	F
147,227	0,0073	156,875	0,00882	1,06553	34,0435	19,010
147,198		156,834		1,06546	34,0412	19,008
312,054		333,025		1,06721	34,038	19,005
318,858		338,188		1,07731	34,042	19,009

La extrapolación da para la relación límite de presiones

$$1,06395 \text{ y } 34,046 \text{ y } 19,012$$

Los valores del peso atómico del fluor se han calculado con $C = 12,010$ e $H = 1,0078$. Como la concordancia era satisfactoria aun cuando el valor medio resultaba alto, los autores se inclinan a la hipótesis de la existencia de un isótopo de masa superior a 19, isótopo no encontrado por Aston con el espectrógrafo de masas. Ya veremos que más tarde, al repetir las medidas, rectifican esta conclusión.

De las medidas anteriores y mediante la fórmula conocida puede deducirse el coeficiente de compresibilidad a 21° del fluoruro de metilo, admitiendo que el del oxígeno a dicha temperatura es $A = 0,00074$. Se obtiene de este modo $A = 0,0082$. Los mismos Cawood y Patterson encuentran por el método de las isoterms $A = 0,0088$, que consideran en buena concordancia con el precedente. La diferencia es de 7 %, cuando para el orden de magnitud de A el error debería ser del orden de 1,5 %, según Guye, para que la precisión de los pesos atómicos calculados a partir de la ecuación de D. Berthelot sea por lo menos de 1 : 10.000. Más adelante insistiremos sobre este punto. Como valor de $1 + \lambda$ referido a 0° hallan 1,0114, mucho más bajo que el hallado por Moles y Batuecas por el método de las densidades y que había conducido para fluor a $F = 18,998$.

LA RELACIÓN MOLECULAR $CO : O_2$ Y EL PESO ATÓMICO DEL CARBONO.— Al año siguiente, Woodhead y Whytlaw-Gray (1), utilizando el mismo tipo de balanza, han estudiado la relación molecular óxido de carbono: oxígeno. El óxido de carbono ha sido preparado por diferentes métodos y fué sometido a una purificación cuidadosa. Determinan experimentalmente la corrección Rayleigh para la contracción del flotador y la aplican en cada caso. La compensación de la adsorción la hacen por tanteos, dejando el gas 30 minutos en contacto antes de cada medida, como en el caso del xenon, y operan a 20° , salvo una primera serie realizada a 0° pero que les parece menos satisfactoria. Las primeras series les conducen a valores del peso atómico del carbono por encima de $C = 12,015$, que consideran erróneos. El oxígeno utilizado como patrón lo preparan asimismo por dos métodos diferentes, preocupándose de eliminar todo indicio de humedad. Las lecturas de presión hechas directamente a $\pm 0,01$ mm. se repiten en cada caso en diferentes puntos de la escala para eliminar errores de paralaje, dedu-

(1) M. Woodhead y R. Whytlaw-Gray. *Journ. Chem. Soc.*, 1933, p. 846.

ciendo medias que, sin embargo, llegaban a diferir en $\pm 0,03$ mm. En los cálculos tienen en cuenta no sólo la variación de volumen del flotador, sino también el desplazamiento del centro de gravedad. Admiten como de costumbre que $p v = f(p)$ es estrictamente lineal, y como las medidas a 0° sólo se hicieron para un único valor de la densidad, para extrapolar al valor límite de r , utilizan valores de $1 + \lambda$ para CO y O₂, que a su juicio son los mejores. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

t	p ₀	p _{CO}	n.º med.	R	R(corr)	R(lim)	M
0°	382,8	437,2	(21)	0,87526	0,87516	0,87534	28,011
19,8°	181,9	207,8	(17)	0,87535	0,87523	0,87533	28,010
»	361,9	413,5	(6)	0,87524	0,87514	0,87537	28,011
»	572,3	654,0	(6)	0,87509	0,87500	0,87534	28,011

De estos datos deducen como valor medio del peso atómico del carbono $C = 12,011$ "considerablemente más elevado, dicen, que el valor químico aceptado y de acuerdo con el obtenido por Rayleigh a partir del óxido de carbono". En una nota anterior tuvimos ya ocasión de exponer consideraciones críticas acerca de esta conclusión, que no se ajusta a la realidad (1).

Nos interesa ahora poner de manifiesto las anomalías que se notan en los resultados anteriores, aparte del valor elevado para el peso atómico del carbono. En primer lugar se utilizan las relaciones II, III y IV para deducir, en unión de la relación límite, los valores relativos del coeficiente de compresibilidad para CO y O. Los autores indican que utilizan la notación de D. Berthelot para las compresibilidades por creerla, según hacen notar Cawood y Patterson, más ajustada a la realidad, a pesar de lo cual, y después de dar un resumen del desarrollo de la fórmula de Berthelot, a continuación expresan los resultados, no como $1 - A$, sino como $1 + \lambda$ (notación de Guye). Aceptando para el oxígeno a 20° $1 + \lambda = 1,00075$ deducen para el CO a la misma temperatura $1,0020$, como media de los valores parciales. Interesa tener idea de estos valores parciales que hemos recalculado nosotros:

II	1,00020
III	1,00027
IV	1,00013

Ya reconocen los autores que este valor medio es muy bajo comparado con los datos actuales más dignos de crédito. En efecto, parece que el valor correcto a 20° debería ser $1,00035$, que difiere del hallado para λ en 45 %. Los mismos autores mencionan que tomando el valor calculado, seguramente más correcto, el peso atómico del carbono resultaría $C = 12,009$

(1) E. Moles y T. Salazar. Estos ANALES, 32, 954, 1934.

(a nuestro entender bajaría a $C = 12,007$, resultado totalmente de acuerdo con los consignados en la primera parte de esta memoria).

Por otra parte, si calculamos el peso del litro normal en la misma forma ya indicada antes para el xenon, adoptando para la densidad límite del oxígeno el valor más probable deducido en la primera parte de esta memoria y para la desviación a la ley de Avogadro de CO, el valor hallado por Moles y Salazar se obtiene

$$L_{co} = 1,427630 \times 1,00040 \times 0,87546 = 1,25017 \quad [7]$$

valor que difiere del más exacto y reciente deducido por Moles y Salazar de la relación molecular $CO : N_2 : O_2$, o sea, $L_{co} = 1,25000$, precisamente en 1,30 : 10.000, desviación del mismo orden que la observada en el valor de $1 + \lambda$ y que obedece a error del mismo origen, o sea el debido a la adsorción, como se hizo notar en la repetida memoria de Moles y Salazar. Este exceso de 1,3 por 10.000 se hace notar asimismo en el peso molecular del CO y da lugar al valor elevado del peso atómico del carbono y es también el que se nota al comparar los valores de la relación límite de presiones y la de las densidades límites (que han de ser idénticos). En efecto, hemos visto antes que para las densidades rige

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{L_2 (1 + \lambda_1)}{L_1 (1 + \lambda_2)} = \frac{L_2 \text{ (lim)}}{L_1 \text{ (lim)}} = R_1$$

mientras que para las presiones límites se tiene

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{p_1 (1 - A_2 p_2)}{p_2 (1 - A_1 p_1)} = (\text{en el límite}) R_2$$

sin que sea posible admitir en medidas de precisión, cuyos datos parciales tienen un error muy inferior a 10^{-4} , diferencias en los valores medios que lleguen o excedan de 1 : 10.000, ya que en este caso no puede atribuirse una significación determinada a la tercera decimal de los pesos atómicos obtenidos.

DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES MOLECULARES $N_2O : O_2$, $CO_2 : O_2$, $C_2H_4 : O_2$, $FCH_3 : O_2$ y $F_4C : O_2$. El trabajo más considerable y que supone un verdadero progreso en el empleo de la microbalanza, como método de las presiones límites, es el de Cawood y Patterson (1), que va a ocuparnos a continuación.

Los autores se han preocupado de eliminar todas las causas de error notadas. Así, han procurado conseguir la constancia de temperatura, operando en una cámara de temperatura constante que se mantenía aproximadamente a 21° mediante artificios adecuados de calefacción y ventilación.

(1) W. Cawood y H. S. Patterson. *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, 236, 77, 1936.

Han juzgado más cómodo este modo de operar, que exige no obstante una serie de correcciones engorrosas, a mantener la microbalanza en un baño a 0° , como recomendaba Guye y practicaba Stock. Dicen haber conseguido una constancia total de temperatura ($\pm 0,01^{\circ}$) manteniendo la microbalanza dentro de un bloque grande de metal.

Asimismo han creído deber eliminar los errores de las lecturas de presión que suponen ocasionadas al tener el barómetro dentro de un baño de agua, manteniéndolo asimismo dentro de estuches metálicos provistos de ranuras que permitiesen las lecturas. Nos interesa hacer constar que en nuestro laboratorio vienen utilizándose los baños circulantes de agua y los baños de hielo fundente, con éxito completo, para mantener constante y definida la temperatura de los barómetros, según se ha dicho ya en otro lugar. Bien es verdad que nosotros evitamos la acción del gas sobre el menisco inferior de mercurio.

Conseguida la constancia de temperatura y eliminados los errores de paralaje (llama la atención que en la descripción de las medidas figuren diferencias de más de 0,5 mm. entre las alturas de los dos meniscos del barómetro, lo que parece indicar acción del gas sobre el menisco inferior, acción que no se considera en la memoria) se han preocupado de la obtención de gases muy puros en todos los casos. En la instalación definitiva han creído deber eliminar el vapor de mercurio de los aparatos de medida intercalando un tubo en U sumergido en aire líquido, y se han preocupado de modo especial del error debido a la adsorción. Reproduciremos íntegramente los párrafos del trabajo original que hacen referencia a este punto. "Las medidas preliminares parecían indicar que el peso atómico aceptado para el carbono ($C = 12,00$) era bajo, por lo cual se ensayaron CO_2 y C_2H_4 , extremadamente puros. Se preparó asimismo oxígeno muy puro, como gas patrón, adoptando como peso molecular el convencional 32.000. Los resultados obtenidos con dichos gases, aun cuando eran satisfactorios desde el punto de vista de la precisión en la medida y ausencia de perturbaciones en el cero de la balanza, daban para el peso atómico $C = 12,019$ (C_2H_4) y $C = 12,026$ (CO_2), valores ciertamente demasiado elevados, por lo que se tomó como control el gas N_2O , ya que el peso atómico del nitrógeno está seguramente comprendido entre 14,007 y 14,008. Los resultados fueron satisfactorios también por lo que respecta al funcionamiento del aparato, pero el peso atómico hallado para N fué 14,014, lo que demuestra que seguía la causa de error."

"Las únicas causas de error admisibles eran la adsorción del gas por la microbalanza y la extrapolación de las relaciones r a $p = 0$.

Para aclarar este último extremo se realizaron medidas independientes de la compresibilidad por el método de las isotermas de $p v$ a 21° , para CO_2 , C_2H_4 , N_2O , $(CH_3)_2O$ y SO_2 . Todas ellas resultaron rigurosamente

lineales para el intervalo entre 0,9 y 3 metros de Hg, no existiendo razón alguna para sospechar un cambio brusco de comportamiento a presiones más bajas. Por tanto, la extrapolación lineal no ocasiona error alguno. Además, cuando se determinan tres o más valores de la relación no se nota curvatura en la curva de $r = f(p)$. El error más probable (según habíamos previsto en otra nota) será debido a la adsorción por la microbalanza, a pesar de que los momentos de superficie de los dos extremos de la misma eran iguales. Este modo de ver nos lo confirmó la relación cruzada entre CO_2 y N_2O , gases isosteros, con p_c , P. M. y A, análogos y que por tanto debían comportarse de modo análogo para la adsorción (esta consecuencia no es rigurosamente exacta, según se deduce de los datos experimentales. La diferencia es de 2 a 3, en lo que respecta a adsorción, diferencia que se traduce en el valor bajo para N y alto para C). La relación cruzada se dedujo como sigue. Tenemos:

$$M_{\text{CO}_2} = M_{\text{O}_2} \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{(1 - A_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})}{(1 - A_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})}$$

y

$$M_{\text{N}_2\text{O}} = M_{\text{O}_2} \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}}} \cdot \frac{(1 - A_{\text{N}_2\text{O}} p_{\text{N}_2\text{O}})}{(1 - A_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})}$$

Como para una misma densidad, p_{O_2} es constante, resulta que

$$\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{N}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{(1 - A_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})}{(1 - A_{\text{N}_2\text{O}} p_{\text{N}_2\text{O}})}$$

Extrapolando para $p_{\text{CO}_2} = 0$, se llega, naturalmente, al valor límite de la relación."

"Admitiendo para N el peso atómico 14,008 y con los datos experimentales anteriores se deduce $C = 12,007$, de acuerdo con los resultados preliminares y con el valor de Woodhead y Whytlaw-Gray (en realidad el acuerdo es completo con el valor de Moles y colaboradores y con el de Aston, o sea $C = 12,007$). Resultaba evidente, por tanto, que la causa de error residía más bien en las propiedades físicas del gas, que en las condiciones de la medida y se debería a una adsorción desigual de aquel por los dos extremos de la balanza, por lo que decidimos corregir el error por tanto utilizando un gas compresible y de peso molecular bastante bien conocido como el SO_2 , que además es adsorbido por el cuarzo unas 20 veces más que cualquiera de los otros estudiados y tiene la ventaja de pesar el doble." Realizaron, pues, ensayos con SO_2 , modificando sucesivamente el área del contrapeso de la balanza hasta conseguir valores de la relación de presiones de las que se deducía un peso molecular correcto para dicho gas. Después de laboriosísimos ensayos se llegó a los siguientes resultados, que se juzgaron satisfactorios:

P _{O₂}	P _{SO₂}	R	llenados
417,564	207,584	2,01154	4
226,940	113,069	2,00710	4

La extrapolación nos da para el límite $R = 2,00182$, de donde $SO_2 = 64,058$ y por tanto $S = 32,058$ (admitido 32,06).

Con estos datos podemos deducir el coeficiente de compresibilidad del SO_2 , a $21^\circ C$. temperatura, a la que suponemos se han hecho las medidas. Se obtiene de este modo $A = -0.0149$ y -0.0148 , adoptando para oxígeno $A = -0.00074$. Estos valores son bajísimos, ya que las medidas directas por las isothermas de $p v$, hecha por los mismos autores dan a $30^\circ A = -0.0165$. A 21° debe resultar aproximadamente $A = -0.0195$, quedando patente la influencia acentuada de la adsorción. Para el litro normal se calcula (adoptando para $1 + \lambda$ el valor más probable 1.0244).

$$L_{SO_2} = 1.427630 \times 1.0244 \times 2.00182 = 2.92760$$

que excede de 1 : 3.000, del valor más probable admitido hoy 2,9266, diferencia inadmisibile y que confirma que la compensación intentada no fué suficiente.

Dadas estas anomalías en el gas que ha servido de patrón para compensar las acciones de superficie, parece lógico suponer que manifiesten su influencia en las restantes medidas. Hemos de ver que, en efecto, así ocurre.

En general, los autores se han limitado a determinar dos intervalos de presiones cercanos a los 400 y 200 mm. para el oxígeno. Cada dato consignado en las tablas del trabajo original es la media de tres llenados con gas, para cada uno de los cuales se han hecho tres medidas de presión, o sea, que resulta la media de nueve lecturas. A nuestro modo de ver, la elección de los intervalos de presión no ha sido acertada, puesto que las curvas de saturación en la adsorción, por debajo de media atmósfera cambian por completo de hábito, aparte de que las lecturas han de ser menos precisas a medida que las presiones se hacen pequeñas.

Veamos ahora los resultados considerando únicamente los valores medios finales que han servido para el cálculo.

GAS ÓXIDO NITROSO (1).—En los cálculos de este gas y de los siguientes, salvo para el tetrafluoruro de carbono, no se hace la pequeña correc-

(1) En el ejemplo numérico de una medida de presión que se consigna en el trabajo original se han deslizado algunas erratas que no influyen en el resultado, pero que conviene consignar. Al reducir las presiones leídas a 0° se expresan erróneamente las temperaturas absolutas, que serían

$$\frac{294,180 (273,18 + 21)}{294,818 (273,18 + 21,638)} \times 166,740 = 166,378$$

en vez de

$$\frac{293,109}{292,747} \times 166,740 = 166,377$$

ción de contracción que supone el paso de la presión alta a la presión baja, por no influir en los resultados.

n.º med.	P_0	P_{N_2O}	r
(5)	418,612	303,796	1,377942
(6)	229,137	166,430	1,376801
		relación límite.	1,375423
		peso molecular	44,0135
		p. at. del N...	= 14,0068

resultado ligeramente bajo. Para la desviación a la ley de Avogadro se deduce a 21° el valor 1,00562, mientras que a partir de las isoterms hallan los mismos autores $1 + \lambda = 1,00570$. Para 0° hallan los mismos autores por el segundo método $1 + \lambda = 1,00714$, de modo que admitiendo el mismo coeficiente de temperatura (1,25) se deduce para el método de la micro y a 0°, $1 + \lambda = 1,00706$. La diferencia es de 1 : 10.000, límite mínimo tolerado para los cálculos de precisión. El valor más probable de $1 + \lambda$ a 0°, es, según vimos en la primera parte de esta memoria = 1,0074, o sea, 2 : 10.000 más elevado. Esta misma diferencia se notará en los valores calculados para el litro normal del gas a partir de la fórmula ya conocida

$$L = 1,427630 \cdot 1,375423 \cdot 1,00714 = 1,977618$$

y

$$L = 1,427630 \cdot 1,375423 \cdot 1,00706 = 1,977461$$

siendo, en el momento actual, el valor más probable del litro normal

$$L_0 = 1,97821,$$

y debiendo atribuirse las diferencias a error de adsorción.

GAS ANHÍDRIDO CARBÓNICO.—En este gas manifiestan los autores haber tropezado con grandes dificultades para obtener medidas concordantes a presiones bajas, por lo que se ven obligados a limpiezas frecuentes (1). Atribuyen la perturbación al hecho de que en el carbónico la adsorción es muy lenta, según pudieron comprobar al hacer ensayos comparativos con carbónico y con gas sulfuroso y observando las variaciones del índice de la balanza con el tiempo. Indudablemente han debido influir también las limpiezas que van seguidas de desecación en estufa eléctrica, operaciones que seguramente modifican la superficie lo suficiente para que varíe la adsorción. De otro modo no hay manera de explicar las diferencias observadas en los resultados. A causa de estas perturbaciones han debido repetir las medidas a presiones bajas, operando en cuatro series de medidas a presiones de oxígeno próximas a 229, 234, 237 y 245 mm. Los autores prescinden de las variaciones que suponen en el valor de la constante estas dife-

(1) Cada limpieza del aparato, motivada no sólo por la adsorción de gases sino además por depositarse sobre la micro películas de grasa del cierre de la caja de la misma, exigió el empleo de diferentes disolventes y luego un secado en estufa eléctrica.

rencias (la relación tiene valores crecientes con presiones crecientes) y toman la media general de las medidas. Nosotros hemos preferido tomar cada serie de presiones análogas por separado deduciendo un valor independiente de la relación límite y por tanto, también, valores independientes del peso molecular y del peso atómico del carbono. Indicamos junto a cada valor de la relación la precisión del mismo, lo que nos permitirá sacar consecuencias de interés. Los autores dan los datos siguientes:

n.º med.	P _o	P _{co}	r
(5)	418,281	303,622	1,377638
(36)	234,464	170,3196	1,376618
	relación límite.....		1,375316
	peso molecular de CO ₂		44,0101 ± 0,0020
	peso atómico de C.... =		12,0101 ± 0,002

Veamos ahora el resultado a que conduce el análisis más detenido de los datos experimentales. Hemos dicho que los resultados a baja presión pueden agruparse en cuatro series análogas. Podrán, por tanto, deducirse con las medidas a presión alta, cuatro diferentes valores de la relación y por tanto cuatro valores independientes de la relación límite, con sus derivados, peso molecular de CO₂ y peso atómico del carbono.

n.º med.	P _o	P _{co2}	r	r _{lim}
(5)	418,281	303,622	1,377638	± 0,0 ³ 18
(16)	228,945	166,318	1,376536	± 0,0 ³ 15
(3)	234,091	170,024	1,376813	± 0,0 ³ 10
(11)	236,812	172,011	1,376738	± 0,0 ³ 85
(6)	245,062	178,025	1,376503	± 0,0 ³ 60

Llaman la atención en este resumen los siguientes hechos: la primera serie de 16 medidas da para la media un error probable igual al de la serie a presión alta, no viéndose, por tanto, la necesidad de repetir las series. 2.º Los valores de r no guardan proporción con las variaciones crecientes de p . 3.º Dadas las diferencias en los errores de las medias y la variación desordenada de éstas, no parece justificado tomar la media general, atribuyendo el mismo peso a todas las medidas.

Con los anteriores valores de r lím. se deducen los resultados siguientes:

r(lim)	P. m. CO ₂	P. at. C.
1,375223	44,0071	12,0071 ± 0,0005
1,375765	44,0245	12,0245 ± 0,0005
1,375568	44,0182	12,0182 ± 0,0020
1,374897	43,9967	11,9967 ± 0,0020

Ante esta serie de valores que llegan a discrepar en 2,25 por 1.000 creemos del todo arbitrario adoptar la media general a ± 0,001, sobre todo teniendo en cuenta las anomalías señaladas antes. Da la casualidad que la primera serie, la más numerosa y cuyo error probable es igual al de la se-

rie alta, da precisamente para el peso atómico un valor totalmente de acuerdo con el que en las medidas preliminares hallaron para la relación cruzada entre CO_2 y N_2O y que es a su vez *idéntico* al consignado al tratar de las densidades límites, para las relaciones moleculares $\text{CO} : \text{N}_2 : \text{O}_2$ y $\text{CO}_2 : \text{N}_2\text{O} : \text{O}_2$, identidad que no creemos sea casual.

Nada tiene de particular que los autores deduzcan para la desviación a la ley de Avogadro y que de ésta se calcule un valor del litro normal diferentes de los más probables. En efecto, a partir de las isothermas deducen para 21° 1,00529 y de la relación de presiones, 1,00525. Referidos a 0° estos valores serían respectivamente 1,00668 y 1,00664. El valor más probable es 1,00695, que difiere de los anteriores en 3 : 10.000. Por la misma razón, los valores que se calcularían para el litro normal serían

$$L_{\text{CO}_2} = 1,427630 \cdot 1,375316 \cdot 1,00668 = 1,97656_3$$

y

$$L\text{CO}_2 = 1,427630 \cdot 1,375316 \cdot 1,00664 = 1,97648_5$$

El valor más probable, indicado en la primera parte de esta memoria, es

$$L\text{CO}_2 = 1,97694$$

que excede de los calculados en 2/10.000, diferencia inadmisibles en medidas de gran precisión. Se confirma, pues, lo observado para el óxido nitroso y la diferencia se deberá a la misma causa.

GAS ETILENO.—Las medidas con este gas no parece hayan ofrecido dificultad. En las series a baja presión se opera a dos presiones sensiblemente diferentes. Por esto se han calculado separadamente

n.º med.	P_0	P_{et}	r	$r(\text{lim})$
(11)	428,133	486,552	0,8799625	
(10)	233,580	265,889	0,8784946	0,8767325
(3)	239,377	272,469	0,8785469	0,8767519

La concordancia entre los valores límite de r es satisfactoria y normal. De ellos se deduce para peso molecular de C_2H_4 y peso atómico del carbono

0,8767325	28,055	12,011
0,8767519	28,056	12,012

valor francamente alto. Veamos ahora lo que ocurre con el factor de desviación a la ley de Avogadro y con la masa calculada para el litro normal de gas etileno.

Para $1 + \lambda$ a 21° deducen 1,00639, mientras que por las isothermas de $p v$ hallan 1,00615, sensiblemente más bajo, siendo la diferencia de sentido inverso a lo observado para los gases anteriores. Referidos a 0° los anteriores valores resultan 1,00756 y 1,00732, respectivamente. El valor más probable es 1,00766. No obstante ser el valor hallado para $1 + \lambda$

más bajo, veremos que el litro normal resulta elevado, debido a que r lim. es asimismo elevado, que es precisamente lo que da lugar a que el peso atómico del carbono calculado sea alto también. En efecto, tenemos

$$L_0 = 1,427630 \cdot 0,876740 \cdot 1,00756 = 1,261126$$

$$L_0 = 1,427630 \cdot 0,876740 \cdot 1,00732 = 1,26083$$

El valor más probable del litro normal es

$$L = 1,2605$$

que difiere de los anteriores en 5 y 2,4 en 10.000 respectivamente, diferencia del mismo orden que la notada en el peso atómico del carbono. No creemos, por tanto, que pueda adjudicarse un valor definitivo a este último.

GAS TETRAFLUORURO DE CARBONO.—Preparado el gas en excelentes condiciones de pureza, realizan con él las medidas lo mismo que para el anterior, o sea con una serie en alta y dos series en baja, que hemos calculado separadamente:

n.º med.	P_0	P_{fc}	r	$r(\text{lim})$
(8)	484,225	176,009	2,751148	
(5)	249,924	90,866	2,750426	2,749656
(3)	257,483	93,616	2,750467	2,749692

Los valores de r lim. muestran buena concordancia y la pequeña variación es del sentido esperado. En el cálculo de r influye ya la corrección por la contracción de la esfera o flotador, debido a la diferencia considerable de presiones. Por lo mismo ha de existir también influencia en la adsorción.

A partir de los anteriores valores de r lim. se deducen los valores siguientes del peso molecular del tetrafluoruro y para el peso atómico del fluor, según que se acepte para el carbono el número $C = 12,007$ (I), que nosotros creemos más probable, o bien $C = 12,011$, que es el que adoptan Cawood y Patterson en sus cálculos (II).

r lim	P. m. F_4C	P. at. F (I)	P. at. F (II)
2,748658	87,989	18,995	18,994
2,749710	87,991	18,996	18,995

La diferencia es tan escasa para F, que no permite decidir en favor de uno u otro de los valores para C. En todo caso parece más probable el valor más alto, ya que el hallado por Aston en época reciente (atendiendo al valor de las masas isotópicas, a la proporción relativa de isótopos y al factor de conversión a la escala química = 1,000275) es $F = 18,999$. Los mismos Cawood y Patterson deducen del FCH_3 , $F = 18,997$. No tomamos en consideración el valor hallado por Moles y Batuecas ($F = 18,998$) por no conocer la corrección de adsorción, que juzgamos indispensable.

Los únicos datos experimentales para la compresibilidad del tetrafluoruro de carbono, son los obtenidos por Cawood y Patterson a 21° . Por las

isotermas de $p v$ encuentran $A = -0,00424$ y por las presiones límites deducen $A = -0,00419$, en aceptable concordancia, careciendo de datos a 0° así como de punto de comparación. Lo propio ocurre para el litro normal, ya que las medidas conocidas carecen de la precisión necesaria.

GAS FLUORURO DE METILO.—Habida cuenta de las causas de error puestas de manifiesto por Cawood y Patterson en las medidas de las presiones límites, han repetido las medidas con FCH_3 , que había sido estudiado por ellos mismos en 1932. Preparan el gas puro por la pirolisis del fluoruro de tetrametilamonio, que juzgan cómodo y seguro. A continuación resumimos los resultados:

n.º med.	P_{O_2}	P_{FCH_3}	r	r lim.
(5)	454,763	425,653	1,068392	
(7)	229,008	214,835	1,065961	1,063495

A partir de r lim. se obtiene para el peso molecular

$$1,063495 \times 32,000 = 34,032$$

valor que diñere considerablemente del hallado en la primera serie = 34,046. Los autores adoptan $C = 12,011$ e $H = 1,0078$, deduciendo $F = 18,997$, sensiblemente más alto que el hallado para F_4C . Nos interesa hacer notar que el peso atómico normal del H (con 1 : 6000 de deuterio) es más bien 1,0081. Adoptando este dato y el peso atómico 18,999 deducido por Aston, resultaría para C, 12,0085, muy próximo al preconizado por nosotros. Por tanto, en este caso, como en el tetrafluoruro de carbono la decisión no es posible por no conocerse con seguridad suficiente la tercera decimal del F, no siendo correcto adoptar como patrón el carbono hallado, máxime teniendo en cuenta las anomalías puestas de manifiesto por nosotros.

Cawood y Patterson han determinado la compresibilidad para FCH_3 a 0° y a 21° , por las isotermas y por las presiones límites. Por las isotermas deducen $A = -0,00882$ a 21° , mientras que por las presiones límites dan en la primera serie $A = -0,0082$, y en la serie actual deducen $A = -0,0090$, que difieren sensiblemente. A 0° hallaron por las isotermas $A = -0,01143$. No podemos establecer comparación con las medidas de Moles y Batuecas que dan un valor considerablemente más elevado ($A = -0,01772$). La diferencia es del orden de la hallada para el SO_2 , comentada al principio y proviene seguramente del error de adsorción. Debemos recordar que el dato de M. y B. tampoco está corregido de adsorción y por esto no puede considerarse como definitivo.

* * *

Nos interesa insistir en algunos puntos y dar una visión de conjunto acerca de los valores de la compresibilidad deducidos del método de las presiones límites, así como de los valores del coeficiente de temperatura

de A. En el cuadro siguiente se da un resumen obtenido con datos de Ca-wood y Patterson. En la primera columna damos la relación de valores de A, a 0° y 21° , excepto para el SO_2 , donde se toma el intervalo $30-50^{\circ}$; en las columnas segunda y tercera damos los valores de A hallados por el método de las presiones límites y por el de las isothermas, a 21° en ambos casos, y en las columnas siguientes se indican las diferencias porcentuales, así como el error máximo tolerado, según Guye (1), para que los pesos atómicos calculados puedan ofrecer una garantía de 1 : 10000.

Gas	$\frac{A_0}{A_{21}}$	A_{21} (I)	A_{21} (II)	dif	error según Guye
O_2	1,25				
N_2O	1,25	0,00559	0,00867	+ 1,4 ⁰ / ₀	2,0 ⁰ / ₀
CO_2	1,26	0,00522	0,00526	+ 0,7	2,0
C_2H_4	1,19	0,00636	0,00612	- 3,8	2,0
F_4C	—	0,00419	0,00424	+ 1,2	2,0
FCH_3	1,30	0,00900	0,00882	- 2,0	1,0
SO_2	1,25				

Vemos que el coeficiente de temperatura de A se aparta en etileno y fluoruro de metilo de todos los demás que dan la relación constante 1,25. Los mismos gases muestran también una diferencia de signo contrario para el valor de A deducido de las presiones límites y el deducido de las isothermas de $p v$ y los errores o diferencias exceden para los mismos gases del límite considerado por Guye como máximo para pretender una exactitud de 1 : 10000 en los pesos moleculares. Los errores resultan todavía más considerables al comparar otros valores de A deducidos del método de las presiones límites, con los calculados a partir de datos experimentales a 0° .

Gas	A hall.	A. calc.	Dif.	Error tolerado
CO	0,00020	0,00035	+ 45 ⁰ / ₀	20 ⁰ / ₀
SO_2	0,0149	0,0195	+ 24	0,5
X	0,0068	0,0056	- 18	2,0
C_2H_4	0,0064	0,0062	+ 3	2,0
FCH_3	0,0090	0,0142	- 36	0,5

Finalmente, si comparamos los valores de r lim., deducidos del método de las densidades límites con los obtenidos en el método de las presiones límites, teniendo en cuenta que en el primer caso se trata de relaciones moleculares ternarias, de dos isosteros con el oxígeno y que además en las medidas se tiene en cada caso el control de la densidad normal del gas patrón, punto de apoyo de que carecen las segundas, obtenemos:

(1) Ph. A. Guye. *Journ. Chim. Phys.*, 6, 769, 1908.

relación	r lim densidades	r lim presiones	dif./10 ⁴
CO : O ₂	0,875200	0,875347	+ 1,69
CO ₂ : O ₂	1,375215	1,375310	+ 0,75
N ₂ O : O ₂	1,375527	1,375423	- 0,75

Vemos, pues, que las diferencias son del orden de 1 : 10.000, límite mínimo de la precisión en esta clase de medidas que viene a confirmar lo indicado más arriba.

De todo lo que antecede podemos concluir: que el método de las presiones límites, que constituye una técnica de gran elegancia y comodidad, con la ventaja de permitir medidas muy numerosas con exigua cantidad de gas puro, no permite en el momento actual, a pesar de los considerables perfeccionamientos introducidos sobre todo por Whytlaw-Gray, Cawood y Patterson, una precisión que exceda de 1 : 10000 en los resultados, y por tanto no permite tampoco garantizar la tercera decimal de pesos atómicos tales como el del C, del N o del F.

La limitación del método proviene, como señalamos en otra nota, de la adsorción del gas por la microbalanza. Todos los esfuerzos han de tender, por tanto, a eliminar esta causa de error o determinarla cuantitativamente, como se ha hecho en el método de las densidades, corrigiendo a continuación los resultados.

Insistiendo en las ideas de Guye, creemos que las medidas deben hacerse directamente a 0°, manteniendo a esta temperatura no sólo la microbalanza, sino también el barómetro, problema resuelto ya en la actualidad.

Deben eliminarse de los aparatos de medida los tubos de goma y las llaves engrasadas. Es además imprescindible intercalar entre la caja de la microbalanza y el resto del aparato uno o varios filtros Schott de vidrio prensado para evitar la llegada de partículas sólidas o líquidas al flotador de la microbalanza.

Las conclusiones a que llegan tanto Whytlaw-Gray y Woodhead, como Cawood y Patterson, para el peso atómico del carbono no tienen base suficiente para que se adopte como valor de éste 12,011, sino antes bien, C = 12,007, de acuerdo con las medidas de Aston y con las de Moles y colaboradores.

Madrid, junio de 1937.

Instituto Nacional de Física y Química.

ERRATA

En la memoria de E. Moles y T. Toral sobre una "Nueva revisión de los pesos atómicos del carbono y del nitrógeno", publicada en estos ANA-

LES, 35, pág. 42, 1937, se han notado algunas erratas que interesa hacer constar.

Pág. 67:

Relación CO ₂ : O ₂	dice		debe decir	
	R _p	R ₀	R _p	R ₀
	1.373492	1.375169	1.383496	
	1.371417		1.381417	1.375169
	1.370758	1.375277	1.380758	1.375277
	1.379356	1.375212	1.379356	1.375212
media.		1.375229		<u>1.375212</u>
			media. . .	1.375219
	R _{lim}	1.375215	lim	1.375226

Pág. 68:

Relación N ₂ O : O ₂	L ₇₆₀	L ₇₆₀
N ₂ O	1.97821	1.97821
O ₂	1.42694	1.42894

Pág. 69, línea 13 de abajo:

$$d_{p_0}/d_p$$

$$d_p v/d_p$$

