

HACIA UNA CLASIFICACIÓN DEL UTILLAJE COLORIMÉTRICO EMPLEADO EN EL SIGLO XIX: COLORÍMETROS DE BALANCE¹

**LLUÍS GARRIGÓS OLTRA, CARLOS MILLÁN VERDÚ,
GEORGINA BLANES NADAL**
Escola Politècnica Superior d'Alcoi

Resumen

La colorimetría como método de análisis químico arranca en el primer cuarto del siglo XIX en un escenario científico técnico que ha propiciado confusiones entre procesos técnicos de interés industrial, conceptos científicos inherentes a ellos, asumidos o no, y una cultura del diseño del instrumental científico. No es extraño encontrar a lo largo de todo el siglo XIX aportaciones publicadas en diferentes revistas científicas en las que dentro de un supuesto “megaconcepto” denominado “métodos colorimétricos” se incluyen métodos volumétricos de análisis químico, diseño de instrumental destinado al análisis de productos comerciales mediante el estudio de la coloración de dichos productos, o de sus derivados, en solución; y verdaderos procesos de análisis colorimétrico, entendiéndose por tales los procesos comparativos basados en la absorción de radiación luminosa incidente en soluciones transparentes coloreadas. Por contra, no se incluyen en este aparatado técnicas que bien pudieran responder a un proceso absorciométrico en mayor o menor medida. A pesar de la existencia de una primera monografía sobre la historia de la colorimetría datada en 1866 [WINKLER], la confusión sobre la evolución de estas técnicas a lo largo del siglo XIX es grande y es necesario esperar hasta la década de los años veinte del siglo XX, cuando aparecen las dos primeras obras monográficas sobre estas cuestiones: SNELL [1921 -con una segunda edición [1936-1937] y una tercera [1948-1953] muy ampliadas-] y YOE [1928]. Estas dos obras impulsadas, que duda cabe, por el respaldo que los métodos colorimétricos de análisis habían recibido desde la bioquímica como consecuencia de la incapacidad de esta ciencia de realizar, a finales del siglo XIX y con los métodos químicos convencionales, determinaciones de sustancias de interés bioquímico, existentes en los organismos vivos, por lo general, en cantidades muy pequeñas, se ocupan muy parcialmente, cuando no ignoran, los antecedentes de los métodos colorimétricos que se propusieron y desarrollaron a lo largo de todo el siglo XIX. Si a ello añadimos la fragilidad del instrumental diseñado, la obsolescencia de alguna de las ideas empleadas en el proceso y la dificultad en localizar representaciones gráficas de dicho instrumental, la conclusión parece bastante definitiva: se impone una clasificación de dicho utillaje, al menos como simple fuente informativa de interés museístico. En la presente comunicación se pretende configurar una clasificación del instrumental colorimétrico del siglo XIX, incidiendo de manera especial en la descripción de los modelos integrantes del grupo denominado “colorímetros de balance”.

¹ Este trabajo forma parte del proyecto de investigación BHA 2000-0434, “La cultura material de la Ciencia”.

Introducción: Colorimetría y colorímetros

En el volumen I de su obra *Photometric Chemical Analysis*, YOE [1928, p. 535-718] dedica un capítulo de 183 páginas a una revisión bibliográfica de las técnicas y métodos colorimétricos. En esta exhaustiva revisión bibliográfica se referencian 130 autores cuyos trabajos versan exclusivamente sobre colorímetros. De ellos, 15 corresponden al periodo 1825-1875 y 27 al periodo 1876-1900. Esta abundancia de citas permitiría un cierto optimismo si se pretendiese realizar una reconstrucción histórica del proceso de diseño y evolución histórica de los colorímetros en el siglo XIX. Lamentablemente esto no es así; el trabajo de YOE, siendo como es de una enorme ayuda para nuestros propósitos, se limita tan sólo a citar, a veces mediante citas interpuestas, una serie de trabajos sobre los que nada se aporta; lo cual, dicho sea de paso, es, por otra parte, lógico ya que la obra de YOE, así como la de SNELL en sus diferentes ediciones, reediciones y ampliaciones, fueron trabajos que pretendieron en su momento informar y formar al científico y al técnico en la actualización de las técnicas colorimétricas, sin entrar en valoraciones ni en descripciones históricas, aunque, inevitablemente, se realizaran algunas consideraciones de este estilo. La historia, pues, de los colorímetros está aún por construir, proceso en el que inexorablemente, científicos y técnicos; medios de comunicación especializados y catálogos de fabricantes de instrumentos; aparatos y procesos se hallan involucrados en un discurso dialéctico sobre el que pretendemos aportar algunas luces.

En 1868, y mediante una memoria remitida por Jules Duboscq y Charles Méne a la Académie des Sciences de Paris de la que se publicó en *Comptes Rendus* un extracto en el volumen correspondiente al semestre julio-diciembre de ese mismo año [DUBOSCQ y MENE, 1868], tuvo lugar la "presentación pública oficial" del colorímetro de Duboscq, el instrumento colorimétrico más famoso de todos los tiempos. Dicha memoria comienza con una frase enigmática: "*Cet instrument, qui n'est, à vraie dire, que le décolorimètre inventé par M Duboscq pour l'analyse des noirs décolorants...*".

Evidentemente se trata de un error ya que el inventor del decolorímetro fue Anselm Payen, quien, en efecto, diseñó en 1822 un instrumento destinado a evaluar el poder decolorante del carbón [GARRIGÓS OLTRA *et al*, 1999]. El decolorímetro de Payen es el primer miembro de una familia de instrumentos colorimétricos denominados colorímetros de balance, siendo el colorímetro de Duboscq el representante más popular de esta familia. Los colorímetros de balance empezaron a evolucionar y perfeccionarse desde el mismo instante de la presentación del primero de ellos². Este proceso estuvo, además, vinculado con la aparición y evolución, de la

² En el número 5 de la revista *L'Agriculteur Manufacturier* (agosto de 1830), se publicó una reseña anónima, aunque perfectamente atribuible, según PAYEN [1837], a Augustin-Pierre Dubrunfaut, redactor de dicha revista, que señala alguno de los puntos débiles del decolorí-

segunda gran familia de este tipo de aparatos: los colorímetros de dilución, cuyo primer representante fue el colorímetro de Hotou de Labillardière [GARRIGÓS OLTRA, *et al*, 1998, 2000 y 2001]. El discurso de este doble proceso, evolución de cada familia e interacción entre ambas familias, originó a lo largo del siglo XIX una confusión generalizada que perduró durante muchísimos años y permitió que se olvidaran los nombres y los trabajos de los pioneros en estas técnicas de análisis³. A título de ejemplo, se puede apreciar en la figura 1 una típica situación, tomada de la bibliografía [SÓLER LÓPEZ, 1898, p. 312] de confusión entre posibles paternidades atribuibles a un aparato.

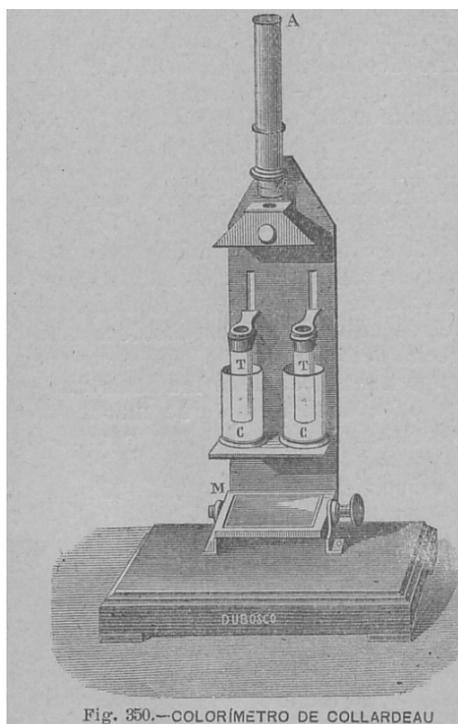


Figura 1: Ejemplo de confusión entre paternidades atribuibles a un aparato. Nótese que a pie de figura aparece Collardeau, mientras que en el grabado aparece Duboscq [SÓLER LÓPEZ, 1898, p. 312]

Una excelente manera de corregir esta situación puede consistir en proponer una clasificación del material colorimétrico desarrollado a lo largo del siglo XIX, para ello resulta imprescindible proponer una definición general de colorimetría, lo que si nos atenemos a las fuentes de nuestro periodo de interés no es tarea fácil⁴. En consecuencia, y al objeto de contar con un primer punto de encuentro, se propone la siguiente definición de *Colorimetría*: técnica o, mejor dicho, conjunto de técnicas y procedimientos por los que se pretende establecer el valor de la concentración de una sustancia en

disolución mediante la comparación del color de dicha disolución con el de un patrón o referencia, sea ésta sólida o líquida. La forma en que dicha sustancia de interés pasa a ser una disolución coloreada se denominará *procedimiento colorimétrico*; mientras que se entenderá por *colorímetro* cualquier montaje material que permita la consecución del fin propuesto.

metro de Payen, y al mismo tiempo da noticias sobre la aparición de un instrumento del que apenas existen descripciones en la bibliografía, el colorímetro de Collardeau.

³ Véase SNELL y SNEELL [1936, I, p. 35-37].

⁴ Valgan como ejemplo las contradicciones parciales existentes entre las definiciones propuestas por SÓLER LÓPEZ [1898, p.310-311] y CANIVELL PASCUAL [1907, p. 9].

Esta definición que acabamos de construir, válida para planteamientos actuales, no sirve, sin embargo, para la confección de un sistema taxonómico aplicable al siglo XIX; y ello por la sencilla razón de que alguno de los colorímetros diseñados no pretendía determinar concentración de soluto sino únicamente clasificar coloraciones de productos alimentarios. Tal es el caso del "vino-colorimètre" de SALLERON [1878] destinado a establecer y clasificar la coloración de los vinos siguiendo el sistema de clasificación de colores de Eugène CHEVREUL [1839] o de los colorímetros de FALKONER KING [1875] o de BOWDICHT [1875] destinados a clasificar la coloración del agua. En el primer caso la referencia era un patrón diseñado de acuerdo con la escala de colores de Chevreul, mientras que en los otros dos se utilizaban patrones de una única gama de color (disolución de caramelo en el primero y cristal ahumado en el segundo).

Por otra parte, también es necesario considerar la existencia de otros instrumentos cuyo proceso de medida se basaba no en comparar la luz transmitida, sino en determinar el punto en el que la muestra se volvía opaca [MILLÁN VERDU *et al.*, 2003].

De acuerdo con todos estos considerandos podemos proponer una clasificación preliminar de colorímetros, incluyendo en esta categoría también a los diafanómetros, tal como se muestra en la Tabla I.

- 1.- Colorímetros que cuantifican concentración de soluto
 - 1.1.-Comparan la radiación emergente de la disolución a estudiar y de la referencia
 - 1.2.-Determinan el punto en que la disolución a estudiar se vuelve opaca
- 2.-Colorímetros que cuantifican propiedades organolépticas

Tabla I.- Clasificación preliminar de colorímetros

Tanto los colorímetros incluidos en el grupo 1.1 como los incluidos en el grupo 2 se fundamentan en la comparación de la radiación emergente de dos muestras, problema y referencia, mientras que el grupo 1.2 está integrado por aquellos aparatos que comparan situaciones en las que se produce la extinción de la luz por reflexión (lactoscopios, diafanómetros, etc.). En esta comunicación nos referiremos tan sólo al grupo 1.1.

Básicamente, cuatro autores han abordado a lo largo de la historia el estudio de esta cuestión: Pierre BOUGUER [1729], Johann LAMBERT [1760], Felix BER-

NARD [1852] y August BEER [1852]. Sus conclusiones se resumen en una ecuación que se conoce, como ley de Lambert-Beer⁵:

$$-\log (I/I_0) = lcK \quad [1]$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente que llega a la muestra, I es la intensidad de la luz que emerge de la muestra, c es la concentración de la sustancia coloreada, l es la longitud de camino óptico coloreado que recorre la luz y K es una constante específica para cada sustancia denominado coeficiente de absorción molar. El cociente I/I_0 se denomina transmitancia, T , y el negativo de su logaritmo, absorbancia, A . En sentido estricto, esta ecuación sólo es válida para luz monocromática, pero se considera aproximadamente válida en luces policromáticas, siendo preferibles las artificiales a la luz natural [CANALS y CABANES, 1932]. De acuerdo con estas consideraciones sobre el proceso de absorción de la luz, podríamos clasificar los colorímetros del grupo 1.1 de la Tabla I, según el esquema que se muestra en la Tabla II.

El primero de estos criterios de la Tabla II da lugar, a su vez, a la siguiente clasificación: 1.1.1.1.) *colorímetros de balance* y 1.1.1.2.) *colorímetros de dilución* según se mantenga constante la concentración o el camino óptico de la muestra a estudiar. Los colorímetros de balance son objeto específico de esta comunicación, por lo que se consideran en capítulo aparte, por su parte, los colorímetros de dilución pueden ser: 1.1.1.2.1) *de proceso continuo*, es decir aquellos en los que la muestra patrón se va diluyendo por adición de agua hasta conseguir una misma tonalidad de color entre muestra patrón y muestra problema, o 1.1.1.2.2) *de comparación por escala de color*, en estos casos la muestra problema se compara con una serie de muestras de concentración conocida, escogiéndose aquella que tiene una tonalidad más próxima a la de la muestra problema. Este último tipo de colorímetros se desdobra, a su vez, en dos: 1.1.1.2.2.1) *escala de disoluciones*, en los que la escala de color está constituida por un conjunto de disoluciones de concentración conocida y creciente, y 1.1.1.2.2.2) *escala de vidrios de color graduados*, en los que la escala de color está constituida por un conjunto de vidrios coloreados, siendo la tonalidad de cada uno de ellos idéntica a la de una determinada disolución de con-

⁵ Resulta extremadamente curiosa la cultura existente alrededor de lo que actualmente se conoce como Ley de Lambert-Beer, ya que, por una parte, los técnicos no solían citar los trabajos de Bouguer ni de Lambert, dando por hecho, sin embargo, que el proceso de absorción de la luz por medios transparentes fueran estos sólidos o líquidos, seguía la conducta descrita en los trabajos sobre fotometría de estos autores; mientras que, por otra parte, tal y como pusieron de manifiesto PFEIFFER y LIEBHAFSKY [1951], parece ser que BEER no manifestó en ningún punto de su famoso trabajo publicado en 1852 que la concentración y el camino óptico fueran variables ligadas en el proceso de absorción de la luz por un medio transparente no sólido. Tampoco parece que Bernard realizara explícitamente ninguna manifestación en este sentido [MILLÁN VERDÚ, 2003, p. 29-36].

centración conocida. Estos vidrios pueden, según modelos, apilarse, de manera que la tonalidad resultante es idéntica a la de una disolución cuya concentración es la suma de las concentraciones correspondientes a las disoluciones equivalentes a cada uno de los vidrios apilados.

- 1.1.1.- mantenimiento a valor constante, durante el proceso de medida, de alguna de las variables implicadas en la ecuación [1]
- 1.1.2.- sistema de detección de la luz transmitida
- 1.1.3.- dispersión de luz empleada en el proceso.
- 1.1.4.- tipo de luz empleada en el proceso.

Tabla II.- Propuesta de clasificación provisional de los colorímetros del grupo 1.1. de la Tabla I

Por lo que respecta al segundo criterio considerado, los colorímetros se pueden clasificar en 1.1.2.1) *visuales* o 1.1.2.2) *fotocolorímetros*, según se utilice el ojo humano o un sistema de fotocélulas integrado en un circuito eléctrico para detectar y comparar las luces transmitidas a través de la disolución problema y de la referencia.

En los colorímetros visuales, el proceso de comparación entre la luz emergente de la solución problema y la emergente de la referencia consiste en alcanzar un balance, de manera, a juicio del observador, ambas luces emergentes sean idénticas.

En los fotocolorímetros el proceso de balance como tal no existe ya que dos fotocélulas (o una, en los modelos más primitivos) establecen la diferencia entre la luz absorbida por la solución problema y la luz absorbida por la referencia, que en estos casos se trata sólo del disolvente. Esta situación diferencial es "traducida" a una corriente eléctrica que pueden ser detectada por un microamperímetro o un galvanómetro; mediante un calibrado adecuado del aparato, por el que se representan, por una parte, las concentraciones conocidas de diferentes soluciones y, por otra, las lecturas del microamperímetro (normalmente como absorbancia o transmitancia), podemos establecer la concentración de cualquier disolución problema.

El tercer criterio considerado nos permite clasificar estos aparatos en: 1.1.3.1) *de banda ancha*, si utilizan toda la luz disponible, 1.1.3.2) *de filtro*, si sólo utilizan una banda de longitudes de onda, para lo cual filtran la luz disponible inicialmente, 1.1.3.3) *espectrocolorímetros* si sólo utilizan un margen muy estrecho de longitudes de onda seleccionado mediante el empleo de un sistema monocromador, pudiéndose seleccionar en los modelos más evolucionados una única longitud de onda.

Por último, en función del tipo de luz utilizada, puede considerarse también la distinción entre colorímetros de 1.1.4.1) *luz visible*, 1.1.4.2) *luz ultravioleta*, 1.1.4.3) *luz infrarroja*, etc.

De acuerdo con estos criterios, podemos proponer una clasificación general como la descrita en la Tabla III.

| |
|---|
| 1.1.1.- mantenimiento a valor constante, durante el proceso de medida, de alguna de las variables implicadas en la ecuación [1] |
| 1.1.1.1.- <i>colorímetros de balance</i> |
| 1.1.1.2.- <i>colorímetros de dilución</i> |
| 1.1.1.2.1.- <i>de proceso continuo</i> |
| 1.1.1.2.2.- <i>de comparación por escala de color</i> |
| 1.1.1.2.2.1.- <i>escala de disoluciones</i> |
| 1.1.1.2.2.2.- <i>escala de vidrios de color graduados</i> |
| 1.1.2.- sistema de detección de la luz transmitida |
| 1.1.2.1.- <i>visuales</i> |
| 1.1.2.2.- <i>fotocolorímetros</i> |
| 1.1.3.- dispersión de luz empleada en el proceso |
| 1.1.3.1.- <i>de banda ancha</i> |
| 1.1.3.2.- <i>de filtro</i> |
| 1.1.3.3.- <i>espectrocolorímetros</i> |
| 1.1.4.- tipo de luz empleada en el proceso. |
| 1.1.4.1.- <i>luz visible</i> |
| 1.1.4.2.- <i>luz ultravioleta</i> |
| 1.1.4.3.- <i>luz infrarroja</i> , etc. |

Tabla III.- Propuesta de clasificación general de colorímetros del grupo 1.1 de la Tabla I

Los criterios 1.1.3 y 1.1.4. nos conducen inexorablemente al siglo XX, así como el criterio 1.1.2.2; por lo que tan sólo nos ocuparemos en esta comunicación de los colorímetros visuales del siglo XIX incluidos en el grupo 1.1.1., y de ellos, únicamente de los colorímetros de balance.

Colorímetros de balance del siglo XIX

En los *colorímetros de balance* se mantienen constantes las concentraciones de las disoluciones problema y estándar y se varía el camino óptico mediante sistemas que permiten modificar el espesor de la capa de líquido que debe recorrer la luz en cada caso (solución problema y solución estándar).

Decolorímetro de Payen

Este grupo comienza cronológicamente, como ya se ha dicho, con el decolorímetro de Anselm Payen, quien en 1822 anunció la construcción de un aparato destinado a cuantificar el poder decolorante del carbón [PAYEN, 1822, p. 289, nota

al pie]. La descripción física y la forma de uso de este instrumento, representado en la figura 2, se publicaron tres años más tarde [PAYEN y CHEVALLIER, 1825, p. 373-376]⁶. La idea de Payen se basaba en el uso de un único cilindro doble de observación (BB), con capacidad de deslizamiento, y en la igualación entre el color de la capa líquida contenida en él (muestra problema) y el de una muestra patrón ubicada en el recipiente P. A medida que el cilindro interior variaba su posición respecto del cilindro exterior, variando el espesor de la capa líquida a ser observada, la columna de líquido en el depósito CD variaba igualmente su altura.

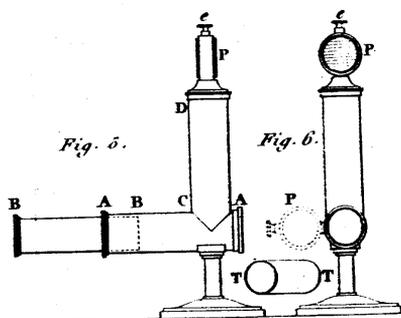


Figura 2: Colorímetro de Payen
[PAYEN, CHEVALLIER, 1825,
p. 373-376]

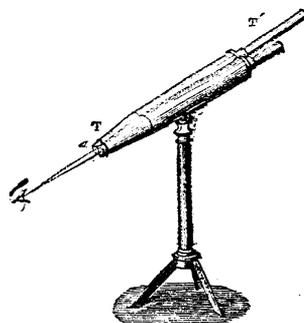


Figura 3: Colorímetro de Collardeau
[SALLERON, 1861, p. 30-31]

Colorímetro de Collardeau

En febrero de 1836, Félix Collardeau-Duheau, “fabricant d’ustensiles de précision pour les laboratoires de physique et de chimie et les essais manufacturiers, rue de Faubourg-Saint-Martin, 56”, construyó un aparato inspirado en el decolorímetro de Payen, aunque con dos dobles cilindros, por lo que se podían observar dos muestras al mismo tiempo, una de referencia y otra objeto del análisis. El colorímetro de Collardeau (véase la figura 3) incorporaba una genial idea sugerida en la ya anteriormente mencionada reseña de *L’Agriculteur Manufacturier* (véase la nota 2 a pie de página) y que posteriormente utilizaría Duboscq en el diseño de su colorímetro: la reunión en un único campo visual de las imágenes correspondientes a dos muestras objeto de comparación [PAYEN, 1837]. En el colorímetro de Collardeau no se contemplaba la introducción continua de líquido alguno, como en el decolorímetro de Payen.

⁶ La primera edición es de 1822, la cual no ha podido ser consultada. No obstante cabe imaginar, a tenor de lo expuesto en la memoria sobre los carbones fechada en ese mismo año 1822, que la descripción del decolorímetro aparece a partir de la segunda, datada en 1825, en la que ya colaboró Alphonse Chevallier (1793-1879), asistente de laboratorio de Vauquelin y constructor de aparatos científicos.

rímetro de Payen, ya que el cilindro interno era troncocónico por lo que su desplazamiento dentro del cilindro externo permitía la evacuación del líquido contenido en este cilindro externo a través del espacio existente entre las paredes de ambos cilindros; por otra parte, el desplazamiento de cada cilindro interno era independiente uno del otro y se realizaba mediante un tornillo micrométrico, solución que satisfizo plenamente a Payen⁷.

Colorímetro de Müller

En 1853 el químico sueco afincado en Alemania Alexander MÜLLER diseñó un nuevo colorímetro de balance, representado en la figura 4, con un único cilindro doble, pero con visión vertical y con un novedoso sistema de medida: según explica el propio Müller, el fundamento del aparato consistía en realizar la medida mediante un proceso de compensación entre colores complementarios por el que se alcanzaba el "blanco"⁸.

De acuerdo con estos planteamientos podemos describir el funcionamiento del colorímetro de Müller mediante

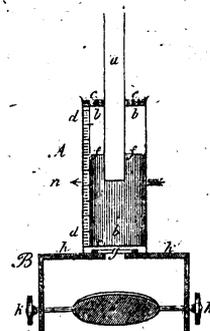


Figura 4: Colorímetro de MULLER [1853, p. 475]

⁷ La relación entre Collardeau y Payen quizás merecería algún estudio específico dado que la forma en que se dio a conocer el colorímetro de Collardeau sugiere algún tipo de relación comercial o profesional entre ambos personajes [MILLÁN VERDÚ, 2003, p. 117-118].

⁸ El nombre con el que Müller bautizó su aparato, "*colorímetro complementario*", sugiere reminiscencias claras de la cultura del color de la época, momento histórico en el que se estaba debatiendo la interpretación de las mezclas de colores por el ojo humano; y en el que, aunque no estaba claro el papel que jugaban las mezclas aditivas y sustractivas de colores, es indudable el interés que estos fenómenos despertaban no sólo en los ámbitos artísticos, sino también en los científico-técnicos, y muy concretamente en el campo del análisis químico; así, Jules MAUMENÉ [1850] publicó en *Comptes Rendus* una nota en la que decía que la mezcla de dos disoluciones de colores complementarios puede conducir a la obtención del blanco si las concentraciones eran las adecuadas. En la descripción que Müller realiza del análisis colorimétrico de una disolución diluida del ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, es decir de tonalidad rojizo-anaranjada, al ser recorrida por una luz filtrada por azul, afirma que, al variar el espesor de la capa de disolución a recorrer por la luz, se consigue alcanzar el "blanco", momento que señala el fin del análisis. Según HELMHOLTZ [1852], las mezclas sustractivas de anaranjado y azul conducían, sin embargo, al verde. Al objeto de justificar esta aparente discrepancia se ha reproducido recientemente el aparato de Müller [GARRIGÓS OLTRA, MILLÁN VERDÚ y BLANES NADAL, 2002] y, en efecto, durante el proceso descrito por el autor se logra una sensación fisiológica que se aproxima al blanco, pudiéndose intuir la explicación de este hecho de la siguiente manera: al ir aumentando el espesor de la capa líquida, aumenta la cantidad de radiación absorbida por ella, pudiéndose llegar a una equiparación en magnitud con la cantidad de radiación absorbida por el filtro, con lo que queda una tenue iluminación residual que, fisiológicamente, parece que se aproxima a un "blanco" con matices coloreados. En cualquier caso, sobre las cuestiones relacionadas con las mezclas de colores puede consultarse la obra *A History of Color* de R.A. CRONE [1999, p. 133-138].

diante la ecuación [1], señalando que: dos muestras del mismo soluto -es decir, aquellas en las que se puede presuponer que $a_1 \approx a_2$ -, con concentraciones diferentes, requerirán caminos ópticos distintos para lograr la sensación fisiológica de "blanco", viniendo descrito su comportamiento por dos expresiones concretas, resultado de la aplicación de la Ley de Lambert-Beer en cada caso:

$$\text{a) } -\log(I/I_0) = a_1 b_p c_p \quad \text{b) } -\log(I/I_0) = a_2 b_x c_x$$

Al ser los dos primeros miembros idénticos, dado que en ambos casos se ha logrado alcanzar una misma sensación fisiológica, podemos dividir ambas expresiones, obteniendo una ecuación que responde a la descripción del cálculo realizada por Müller:

$$b_p c_p = b_x c_x \quad [2]$$

Colorímetros de Stammer

En 1861 el alemán Carl STAMMER construyó un aparato destinado al análisis de la coloración del azúcar de remolacha. En este diseño se volvía al antiguo planteamiento de Payen (cilindro doble con desplazamiento del cilindro interno respecto del externo y depósito supletorio de disolución problema) aunque incorpora un segundo ocular con un tubo que contiene la solución patrón (véase la figura 5).

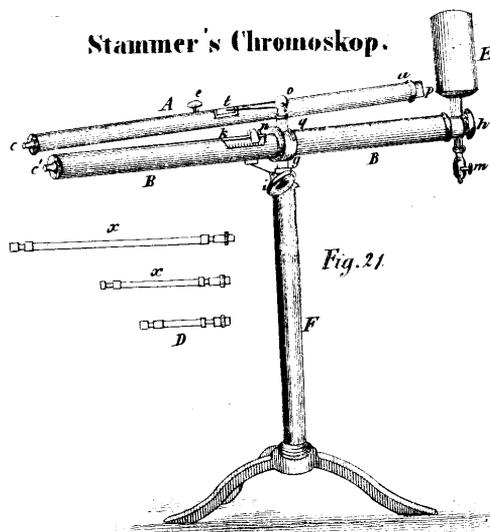


Figura 5: Cromoscopio de STAMMER [1861, plancha 6, fig.21]

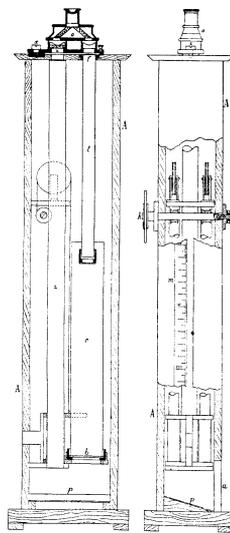


Figura 6: Colorímetro de ENGLER [1887, p. 288]

Este aparato, denominado *chromoscopio*, fue construido por el berlinés J.G. Greiner y tuvo un éxito muy relativo, ya que aunque Stammer diseñó en 1871 una nueva versión más perfeccionada, con un sistema de observación de dos cilindros dobles verticales que incorporaba el sistema óptico de Duboscq de un único campo visual dividido en dos mitades que corresponden a la luz emergente de cada uno de los dos cilindros, la cual todavía se reproducía en su obra *Lehrbuch der Zuckerfabrikation* [STAMMER, 1887, p. 748], lo cierto es que los polarímetros desplazaron al cromoscopio en la técnicas analíticas sobre azúcares. No obstante, en 1887, el químico alemán Carl ENGLER modificó el segundo diseño de Stammer para utilizarlo en la medición de la coloración de petróleo (figura 6), lo cual no resultaba en absoluto extraño, dada la importancia que estaba empezando a adquirir este producto natural; de hecho, otro químico, inglés en este caso, ya había diseñado un colorímetro destinado al análisis de los petróleos. En efecto R.P. Wilson construyó un aparato destinado a estos usos que está recogido por CRACE-CALVERT [1877, p. 372]. En ambos casos el procedimiento se fundamenta en la comparación entre la muestra problema y una referencia que consiste en una lámina de cristal de una determinada coloración y de un determinado espesor. Una tabulación adecuada de resultados permitía establecer aproximadamente la riqueza del petróleo analizado. El cilindro que contiene la muestra permite variar el camino óptico al posibilitar el desplazamiento de un cilindro interno respecto de otro externo que contiene la muestra mediante un tornillo micrométrico. El sistema óptico es también en ambos casos del tipo de ocular con doble campo

Colorímetros de Dehms

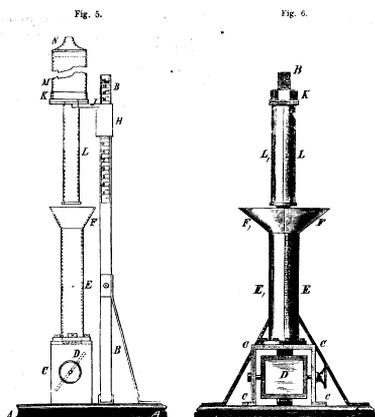


Figura 7: Colorímetro de DEHMS (I)
[1864 a, plancha 7, fig. 4 y 5]

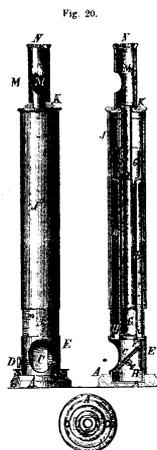


Figura 8: Colorímetro de DEHMS (II)
[1864 b, plancha 6, fig. 2, 3 y 4]

El último antecedente del colorímetro de Duboscq lo constituye el colorímetro de DEHMS [1864 a] (véase la figura 7). Este instrumento consta de dos cilindros dobles (recipiente y telemétrico) verticales. Los dos tubos telemétricos se desplazan simultáneamente. En uno de los recipientes se introduce agua, y un vidrio coloreado en la base que actúa como filtro; mientras que en el otro se coloca la muestra a valorar. Al desplazarse verticalmente los dos tubos telemétricos, la capa líquida del problema incrementa su intensidad de coloración, mientras que la capa de la muestra se considera inalterada al no existir materia colorante en el agua. Cuantificando los filtros utilizados mediante operaciones previas con disoluciones valoradas, se pueden realizar estimaciones para distintas familias de soluciones coloreadas.

El mismo año DEHMS [1864 b] presentó una segunda versión de su colorímetro (figura 8) que podía fijarse a la mesa de trabajo y evitaba con ello movimientos indeseables para la determinación del punto exacto de medida. En este aparato, construido y comercializado por la casa Siemens y Halske, se eliminaba uno de los tubos (el que contenía agua), haciendo pasar la luz a través de un vidrio de color por otra vía diferente (punto M de la figura 8) a la seguida para atravesar la muestra coloreada (punto C de la figura 8).

Colorímetro de Duboscq

Como ya hemos dicho, la primera memoria relativa al colorímetro de Duboscq⁹ no mostraba representación alguna del aparato. Dos años después de esta primera noticia la revista *Chemical News* se hace eco de la aparición en el mercado de este nuevo instrumento y publica una breve reseña sobre el mismo en la que incorpora dos dibujos de MORTON (en la figura 9 se reproduce la que representaba el sistema óptimo del aparato).

⁹ Un estudio resumido de la actividad profesional de Duboscq, así como una descripción de su colorímetro y de alguna de sus adaptaciones puede consultarse en STOCK [1994].

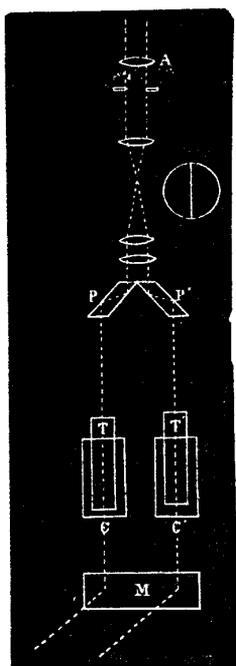


Figura 9: Sistema óptico del colorímetro de Duboscq [MORTON, 1870, p. 31]

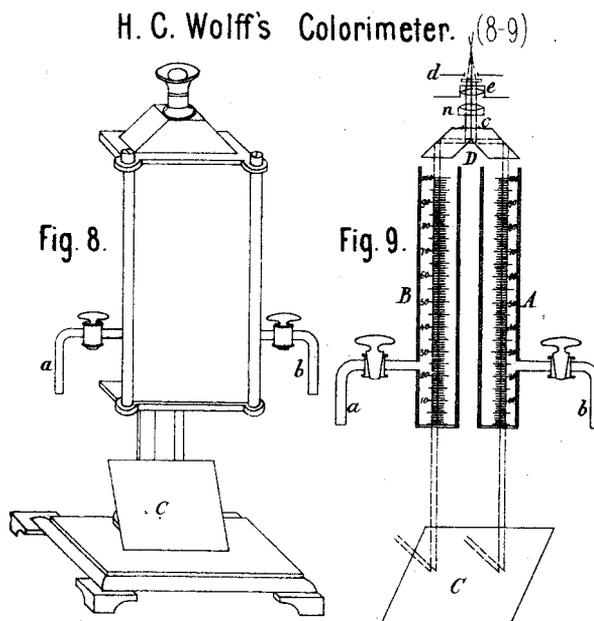


Figura 8: Colorímetro de WOLFF [1880, plancha 8, fig. 8]

El diseño del colorímetro de Duboscq es una síntesis de todos los colorímetros de balance diseñados hasta 1868. Según se aprecia en la figura 9, el aparato consiste en dos cilindros móviles C y C' en los que se ubican las soluciones problema y estándar, respectivamente. Dichos cilindros, abiertos por un extremo, son de vidrio y tienen el fondo plano y, al desplazarlos arriba y abajo mediante dos sistemas independientes de tornillos graduados permiten que en su interior se introduzcan en mayor o menor medida dos tubos de cristal ("plungers"), también con fondo plano. En función de la posición de cada uno de estos tubos se determinará un espesor de capa líquida, la cual es atravesada por la luz que recoge el espejo M, situado en la base del aparato, y enviada hacia los prismas P y P', que desvían los haces luminosos a un sistema de lentes que permite que en un único ocular se recoja un campo visual dividido en dos mitades, cada una de ellas correspondiente al camino óptico implicado en cada uno de los dos cilindros dobles. Cuando las dos mitades de dicho campo visual son idénticas la absorbancia es la misma para cada una de las dos muestras, por lo que se puede establecer la igualdad representada por la ecuación [2].

Tan pronto como el aparato de Duboscq salió al mercado empezaron a introducirse variaciones sobre el diseño original. Sin duda alguna la que más éxito tuvo fue la realizada en 1879 por el farmacéutico alemán, H.C. WOLFF, quien sustituyó el sistema mecánico de variación de la posición de los "plungers" por un sistema de evacuación de líquidos al emplear como recipientes contenedores de líquidos dos buretas especiales -cilindros Hehner- (véase la figura 10). Abriendo una u otra llave conseguía equilibrar las columnas de líquido de la muestra problema y de la disolución de referencia que producían una misma percepción óptica en el observador. Quizás el renombre relativo del aparato de Wolff se debió a su empleo en la detección de amoníaco en el agua potable.

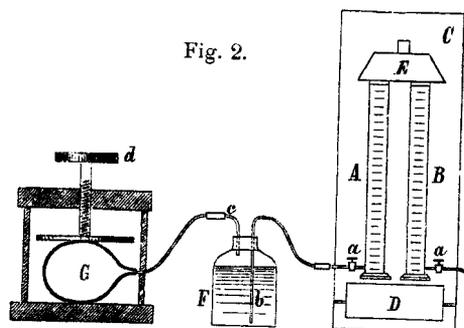


Figura 11: Colorímetro de GÜNSBERG [1878, p. 458]

Un año antes Rudolf GÜNSBERG [1878, p. 457-459] había diseñado para los mismos fines un colorímetro en el que la altura de uno de los cilindros podía aumentar mediante un sistema de impulsión por aire del líquido contenido en un depósito previo, mientras que la altura del otro podía disminuir utilizando la llave de un cilindro Hehner, tal y como se muestra en la figura 11. El prototipo de Günsberg tuvo menos repercusión que el de Wolff, pero su idea de impeler una columna de líquido fue recogida por W.G. SMEATON [1906] quien introdujo el empleo de una jeringa graduada para el diseño de su propio colorímetro, concepción que fue utilizada también por CAMPBELL y HURLEY [1911].

Clasificación definitiva de los colorímetros de balance del siglo XIX

De acuerdo con las descripciones realizadas de los diferentes colorímetros de balance podemos establecer su clasificación definitiva tal y como se detalla en la Tabla IV.

| |
|---|
| <p>1.1.1.1.-Colorímetros de balance</p> <p><i>1.1.1.1.1.- Sistema de variación del recorrido o camino óptico</i></p> <p>1.1.1.1.1.1.- Desplazamiento de un componente del aparato</p> <p>1.1.1.1.1.1.1.- Manual o presión (Payen, Collardeau, Stammer (I), Müller)</p> <p>1.1.1.1.1.1.2.- Mecánico o tornillo micrométrico (Dehms (I), Dehms (II), Stammer (II), Wilson, Engler, Duboscq)</p> <p>1.1.1.1.1.2.- Variación de la columna de líquido</p> <p>1.1.1.1.1.2.1.- Fluencia (Wolff)</p> <p>1.1.1.1.1.2.2.- Fluencia-inyección (Günsberg)</p> <p><i>1.1.1.1.2.-Posición de la columna de líquido en la medición</i></p> <p>1.1.1.1.2.1.- Horizontal (Payen, Stammer (I))</p> <p>1.1.1.1.2.2.- Oblicua (Collardeau, Wilson)</p> <p>1.1.1.1.2.3.- Vertical (Muller, Dehms (I), Dehms (II), Stammer (II), Engler, Duboscq, Wolff, Günsberg)</p> <p><i>1.1.1.1.3.- Sistema de iluminación</i></p> <p>1.1.1.1.3.1.- Luz directa (Payen, Collardeau, Stammer (I))</p> <p>1.1.1.1.3.2.- Luz controlada por espejo de posición variable (Muller, Dehms (I), Dehms (II), Stammer (II), Wilson, Engler, Duboscq, Wolff, Günsberg)</p> <p><i>1.1.1.1.4.- Sistema de oculares</i></p> <p>1.1.1.1.4.1.- Un ocular simple (Payen, Müller)</p> <p>1.1.1.1.4.2.- Dos oculares simples (Stamer (I))</p> <p>1.1.1.1.4.3.- Un ocular doble (Collardeau, Dehms (I), Dehms (II), Stammer (II), Wilson, Engler, Duboscq, Wolff, Günsberg)</p> <p><i>1.1.1.1.5.- Determinación del punto final</i></p> <p>1.1.1.1.5.1.- Comparación con patrón</p> <p>1.1.1.1.5.1.1.- Patrón líquido de idéntica o similar naturaleza (Payen, Collardeau, Stamer (I), Stammer (II), Duboscq, Wolff, Günsberg)</p> <p>1.1.1.1.5.1.2.- Patrón sólido coloreado interpuesto, o no, a columna de líquido incoloro (Dehms (I), Dehms (II), Wilson, Engler)</p> <p>1.1.1.1.5.2.- Consecución de situación de blanco aparente por mezcla sustractiva de colores (Müller)</p> |
|---|

Tabla IV.- Clasificación definitiva de los colorímetros de balance del siglo XIX

Conclusiones

1ª.- Se propone, con vistas a una clasificación sistemática de los colorímetros diseñados a lo largo del siglo XIX, una taxonomía distribuida, a falta de estudios posteriores, en dos clasificaciones provisionales mostradas en las Tablas I y II y una

clasificación general correspondiente a los colorímetros del grupo 1.1 de la Tabla I, mostrada en la Tabla III.

2ª.-La información que se resume en la Tabla IV permite ver rápidamente, en función de la población existente en cada caso, qué características se van afianzando en el diseño de los colorímetros de balance con el paso del tiempo, pudiendo concluir que hacia finales de siglo el prototipo modelo participaría de las siguientes características:

- Sistema de variación del recorrido o camino óptico mediante tornillo micrométrico
- Posición vertical de la columna de líquido en la medición
- Sistema de iluminación controlado por espejo de posición variable
- Sistema de ocular doble
- Determinación del punto final, mediante comparación con un patrón líquido de idéntica o similar naturaleza

3ª.- Resulta evidente y palmario que el colorímetro de Duboscq no es un diseño original, sino la síntesis de todas aquellas innovaciones que tuvieron una mayor aceptación a lo largo del siglo XIX. No resulta extraño, pues, que este diseño perviviera e, incluso, evolucionara durante la primera mitad del siglo XX.

4ª.- Se constata que uno de los puntos más novedosos atribuidos al colorímetro de Duboscq, el ocular de doble campo visual, aparece en realidad en una época muy temprana con el colorímetro de Collardeau [PAYEN, 1837], según una sugerencia una sugerencia realizada por Dubrunfaut cuarenta años antes de que se diera a conocer el aparato de Duboscq [*L'AGRICULTEUR*, 1830].

5ª.- Llama poderosamente la atención la singularidad del colorímetro de Müller que aúna un diseño absolutamente original con una base conceptual relativa a la determinación del punto de medida no vinculada a las ideas clásicas de Bouguer o de Lambert.

Bibliografía

- AGRICULTEUR* (1830) "Sur les colorimètres et les decolorimètres". *L'... Manufacturier*, 1(5), 248-259.
- BERNARD, F. (1852) "Thèse sur l'absorption de la lumière par les milieux non cristallisés". *Ann. Chim. et Phys.*, 35 (3), 385-438.
- BEER, A (1852) "Bestimmung der Absorption des roten Lichts in färbigen Flüssigkeiten". *Ann. Physik Chem.*, 86 (2), 78-90.
- BOUGUER, P. (1729) *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*. Chez Claude Jombert, Paris, Livre III. Recherches sur la transparence et l'opacité des corps, 229-368.

- BOWDITCH, H.P. (1875) "Testing the colour of water". *Scientific American*, 24 July, 57.
- CAMBELL, E.D.; HURLEY, W.B. (1911) "A modified colorimeter and some test of its accuracy". *J. Am. Chem. Soc.*, 33, 1112-1115.
- CANIVELL PASCUAL, F. (1907) *Estudios de colorimetría*. Tesis Doctoral, Madrid, Imp. Antonio Marzo.
- CANALS, E.; CABANES, E. (1932), "A propos des essais colorimétriques". *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 14, 238-262.
- CHEVREUL, M.E. (1839) *De la loi du contraste simultané des couleurs et de l'assortiment des objets colorés*. Paris, Chez Pitois-Lerrault et Cie.
- CRACE-CALVERT, F. (1877-1878). *Traité de la teinture des tissus et de l'impression du calicot*.. Trad. Auguste Guerout. Librairie Scientifique, Industrielle et Agricole. Eugène Lacroix. Paris. La segunda edición inglesa data de 1876 (John Stenhouse& Charles E. Groves, Manchester).
- CRONE, R.A. (1999) *A History of Color*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- DEHMS, F. (1864a) (I) "Ueber colorimetrische Analyse". *Dingler's Polyt. Journal* 172 (6), 440-444; (II) "Ueber colorimetrische Analyse". *Zeitschrift Anal. Chemie*, 3, 218-223.
- DEHMS, F. (2) (1864b) (I) "Beschreibung eines Apparates zur colorimetrischen Analyse mittelst Farbencompensation". *Dingler's Polyt. Journal* 173 (6), 436-443; (II) "Apparat zur colorimetrischen Analyse mittelst Farbencompensation". *Zeitschrift Anal. Chemie*, 3, 494-498.
- DUBOSCQ, J.; MÉNE, Ch. (1868) "Nouveau colorimètre pour l'analyse des matières tinctoriales au point de vue commercial". *Comptes Rendus*, 67, 1330-1331.
- ENGLER, C. (1887) "Stammer's Erdöl-Colorimeter". *Dingler's Polyt. Journal*, 264, 287-289.
- FALKONER KING, J. (1875) "Process for the estimation of colour in water". *Chemical News*, 31, 133.
- GARRIGÓS OLTRA, LI.; BLANES NADAL, G.; GILABERT PEREZ, E. (1998) "Nuevas aportaciones a la historia de la colorimetría: El procedimiento de análisis de los índigos de Houtou de Labillardière". *Revista de Química Textil*, 139, 58-74.
- GARRIGÓS OLTRA, LI.; MILLÁN VERDÚ, C.; BLANES NADAL, G. (1999) "Precursores de la colorimetría: Los intentos de cuantificar el poder decolorante del carbón". *Revista de Química Textil*, 145, 18-31.
- _____ (2000) "Algunes precissions sobre l'origen i evolució del colorimetre. El procediment d'anàlisi de l'indi de Houtou de Labillardière". En: BATLLÓ ORTIZ, J., et al (coord.) (2000) *Actes de V Trobades d'Història de la Ciència i de la Tècnica*. Barcelona, Societat Catalana de Història de la Ciència i de la Tècnica, 181-190.
- _____ (2001) "The contributions of Payen and Labillardière to the development of Colorimetry". *Bulletin for the History of Chemistry*, 26 (1), 57-65.

- _____ (2002) "Propuestas didácticas relacionadas con determinaciones colorimétricas del ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$: La recreación del colorímetro complementario de Müller". *Actas de las III Jornadas de Didáctica de la Física del Departamento de Física Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia*, Valencia, Instituto de Ciencias de la Educación de la UPV, Servicio de Publicaciones de la UPV, Valencia, 99-102.
- GÜNSBERG, R. (1878) "Mittheilungen aus dem Laboratorium für chemische Technologie an der k.k. technischen Hochschule in Lemberg. 3. Ueber ein colorimeter zur Bestimmung der Farbenintensität von Flüssigkeiten". *Dingler's Polyt. Journal* 236, 450-459.
- HELMHOLTZ, H. von, (1852) "Ueber die Theorie der zusammengesetzt Farben". *Ann. Phys. Chem.*, 87, 45-66.
- LAMBERT, J.H. (1760) *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum, et umbrae*. Vda. Eberhardi Klett, Augsburg. Traducción al alemán de Anding, E., *Lambert's Photometrie*, (1891), W. Olswald's Klassiker der exakten Wissenschaften, W. Engelmann, Leipzig, Vol 31-32.
- MAUMENÉ, J. (1850) "Nouvelle expérience sur les couleurs complémentaires". *Comptes Rendus*, 30, 209.
- MILLÁN VERDU, C.; GARRIGÓS OLTRA, LI.; BLANES NADAL, G.; DOMINGO BELTRÁN, M. (2003). "The History of Optical Analysis of Milk: The lactoscopes", *J. Chem Ed.*, 80(7), 762-767.
- MILLÁN VERDÚ, C. (2003) *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Valencia, inédita.
- MORTON, ?. (1870) "Duboscq's new colorimeter". *Chem. News*, 21, 31-32.
- MÜLLER, A. (1853) "Neues Colorimeter". *J. Prakt Chemie*, 60, 474-476.
- PAYEN, A. (1822) "Memoire sur le charbon animal". *Journal de Pharmacie et des Sciences Acc.*, 8, 278-293.
- _____ (1837) "Rapport sur le décolorimètre ou colorimètre de M. Collardeau". *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, 398, 318-319.
- PAYEN, A.; CHEVALLIER, A. (1825) *Traité Élémentaire des Réactifs*. Chez Thomine, Paris, 2ª edición.
- PFEIFFER, H.G.; LIEBHAFSKY, H.A. (1951) "The Origins of Beer's Law". *Journal of Chemical Education*, 28, 123-125.
- SALLERON, J. (1861) *Notice sur les instruments de précision construits par...* Deuxième Partie. Paris, 30-31.
- _____ (1878) *De la détermination de la coloration des vins par le vinocolorimètre*. Paris, Chez l'auteur.
- _____ (1882) *Notice sur les instruments de précision appliqués a l'oenologie*. Paris, Chez l'auteur, 35-39.
- SMEATON, W.G. (1906) "An improved colorimeter". *J. Am. Chem. Soc.*, 28, 1433-1435.
- SNELL, F.D. (1921) *Colorimetric Methods of Analysis*. Van Nostrand Co., New York.

- SNELL, F.D.; SNELL, C.T. (1936-1937) *Colorimetric Methods of Analysis*. Chapman and Hall, London, 2 vol.
- _____ (1948-1953) *Colorimetric Methods of Analysis*. Van Nostrand Co, Princeton, 4 vol.
- SOLER LÓPEZ, J. (1898) *Empoemografía o Historia y reconocimiento de los productos comerciales*. Vicente Botella Est. Tip., Alicante.
- STAMMER, K. (1861) "Die Bestimmung der Farbe von Rohzuckern, Säften und Syrupen aus der Zuckerfabrication". *Dingler's Polytechnische Journal*, 154, 341-355.
- _____ (1871) "Ueber Farbenbestimmungen". *Zeitschrift des Vereines für die Rübenzucker-Industrie*, 21, 586-590.
- _____ (1887) *Lehrbuch der Zuckerfabrikation*. Brannfchweig, Friedich Biewes und Sohn.
- STOCK, J.T. (1994) "The Duboscq Colorimeter and its Inventor". *J. Chem. Ed.* 71 (11), 967-970.
- WINKLER, C. (1866) "Colorimetrie". *Zeitschrift für Analytische Chemie*, 5, 423-430.
- WOLFF, H.C. (1879) "Apparat zur colorimetrische Bestimmungen des Ammoniaks und der Salpetrigsäure im Trinkwasser". *Pharmaceutischen Zeitung*, 24, 587-595.
- WOLFF, H.C. (1880) "Ein neues colorimeter". *Dingler's Polyt. Journal* 236, 71-72.
- YOE, J.H. (1928) *Photometric Chemical Analysis*, vol. I *Colorimetry*; vol. II, *Nephelometry*, New York, John Wiley & sons, Inc.