

Esta segunda marcha analítica no tiene más ventaja sobre la primera que la exactitud y delicadeza con que se dosifica el *fluor* por el nuevo aparato que describiré aquí muy pronto. Á continuación escribo los dos análisis efectuados en mi laboratorio, habiendo seguido en la variedad *blanca* de la *amblygonita* la primera marcha descrita y en la variedad *verdosa* la segunda.

Primer análisis.		Segundo análisis.	
Variedad blanca.		Variedad verdosa.	
Anhídrido fosfórico....	47,722	Anhídrido fosfórico...	47,918
Alúmina .....	35,600	Alúmina.....	36,000
Fluor.....	10,134	Fluor.....	10,006
Litio.....	4,444	Litio.....	4,211
Sodio y pérdida.....	2,100	Sodio y pérdida.....	1,865
	100,000		100,000

Como se ve, no hay diferencia sensible entre una y otra variedad de *amblygonita*, ignorando la causa del tono verdoso, pues no he podido hallar más cuerpos de los mencionados, sospechando se trate de un fenómeno óptico, relativamente frecuente en los cristales de varias especies mineralógicas.

Madrid, Marzo de 1904.

(Del laboratorio particular del autor.)

### COMPOSICIÓN DE LOS SULFUROS DE BARIO FOSFORESCENTES, por José Rodríguez Mourelo.

No son estas substancias cuerpos de composición química constante ó especies químicas definidas que correspondan á la fórmula  $BaS_2$ ; antes al contrario, para que el sulfuro de bario manifieste la cualidad fosforescente, es menester que se halle impurificado de cierto modo, ó mejor dicho, de variados modos. En general, los numerosos sulfuros de bario que en mis experimentos he obtenido, son mezclas fosforescentes de este mismo sulfuro de bario, inerte cuando es puro, y otros cuerpos, no siempre los mismos ni en iguales proporciones, á los cuales he llamado substancias activas, y su número es considerable, como veremos.

Puede referirse el caso presente á otros ya estudiados hace algunos años por Mr. Lecoq de Boisbaudran. Experimentaba

este sabio con mezclas de cuerpos no fosforescentes en las condiciones ordinarias; pero que, calcinadas y sometidas luego á los efluvios eléctricos ó descargas obscuras, operando en el vacío, adquieren la luminescencia de variados colores; en estas mezclas uno de los cuerpos, con gran propiedad llamado disolvente, entra en gran cantidad, y los más empleados en las investigaciones de referencia fueron los sulfatos de calcio, magnesio, estroncio, zinc, cadmio, bario, glucinio y plomo y los carbonatos de calcio, magnesio y bismuto. Los otros componentes de la mezcla se empleaban en cortas cantidades y se denominan sustancias activas; las que más usó Mr. Lecoq fueron: el protóxido de manganeso, el óxido de bismuto y los sulfatos de éstos dos metales.

Al calentar las mezclas íntimas de las sustancias activas difundidas en una gran masa de cuerpo inerte, no parece producirse á primera vista ninguna reacción química; se trata sólo en apariencia de la disolución mecánica de un cuerpo sólido en otro cuerpo sólido susceptible de fosforescer, después de calentada al rojo, excitada en el vacío por las descargas eléctricas obscuras. En mis experimentos acerca del sulfuro de bario fosforescente, la mezcla se efectúa en el momento de formarse el cuerpo á muy elevada temperatura; es, por decirlo así, una consecuencia de la reacción química originaria ó un fenómeno realizado al mismo tiempo, la disolución de la materia activa en el sulfuro. Y aun en aquellos mismos casos en los cuales no he añadido cuerpo alguno distinto de los precisos para formar el sulfuro de bario, he observado que éste, ó no fosforesce en absoluto, ó es muy poco luminescente, si no ha experimentado un comienzo de oxidación, haciendo entonces oficios de cuerpo activo la corta cantidad de sulfato de bario que pudo haberse formado.

En mi sentir, y trataré de hallar las pruebas en los experimentos, los sulfuros de bario fosforescentes son disoluciones de sustancias activas, empleadas en cantidades sumamente pequeñas y difundidas en la masa inerte del mismo sulfuro en el acto de formarse. Como la fluoresceína ó la eosina comunican á sus disolventes propiedades determinadas, así las materias activas son aptas para dotar de la propiedad fosforescente al sulfuro de bario, inerte y no fosforescente cuando está bien puro. Se requiere como condición precisa la temperatura: sólo al rojo vivo y en ocasiones al blanco se forma el sulfuro; fosforece á la ordi-

naría, á veces sin excitación luminosa; pero á temperaturas bajas la fosforescencia va poco á poco disminuyendo en intensidad y acaba por extinguirse, cuando es llegado el punto en el cual también se aminoran las actividades químicas de los cuerpos que las tienen más intensas y manifiestas.

Habiendo establecido este principio, importa ya fijar la composición de las mezclas que constituyen el sulfuro de bario fosforescente. A pesar de haberlo intentado en numerosos y repetidos ensayos, no pude descubrir una regla ó ley general que permita señalar las cantidades de los componentes, relacionándolas con los efectos de fosforescencia obtenidos, y sólo en ciertos casos de descomposición del sulfuro ó hiposulfuro de bario he logrado enlazar la intensidad del fenómeno con los productos de aquélla. Respecto de los otros métodos, particularmente cuando se emplea como materia activa el subnitrito de bismuto, acontece que, si las acciones del calor, á temperatura del blanco, se prolongan algún tiempo, el sulfuro de bario reacciona sobre el bismuto, formando sulfuro de este metal, y resulta al cabo una masa oscura, dotada de singular dureza y desprovista de la cualidad fosforescente: el acceso del aire favorece no poco, según lo tengo observado, la reacción de que se trata.

Para obtener el sulfuro de bario empleando el primero de los procedimientos descritos, he solido usar un sulfato artificial, sensiblemente puro, bien lavado, muy blanco y en polvo finísimo; de los cuerpos aprovechados como reductores, aunque el negro de humo no era puro, sólo contenía materias combustibles que aumentaban su poder reductor y no dejaba residuo fijo apreciable; y respecto del carbón vegetal de madera, sus cenizas, muy potásicas, representaban el 1,43 por 100 del peso de esta materia. Atribuyo á la presencia de las sales y compuestos potásicos una influencia directa sobre la intensidad del fenómeno, porque he visto que disminuía de modo notable cuando la cantidad de cenizas del carbón reductor era menor que la indicada, y de las operaciones resultaba un sulfuro de bario casi puro, é importa consignar semejante circunstancia por ser fundamental, porque en todos los casos la presencia de compuestos alcalinos motiva un aumento de intensidad del poder fosforescente, y aun en determinadas condiciones, variantes de color bien perceptibles. Otra circunstancia no menos importante haré notar ahora, y es que para conseguir la fosforescencia máxima del

sulfuro de bario, cuando éste ha sido obtenido por reducción del sulfato en las condiciones que se han indicado, se requiere que dicha reducción no sea completa, ó en caso de serlo, que el sulfuro formado se oxide algún tanto, exponiéndolo simplemente á las acciones del aire durante una hora, si se opera con cien gramos de sulfuro. Procediendo de esta manera, y después de muchos experimentos y ensayos, he llegado á obtener el sulfuro de bario dotado de la más intensa fosforescencia y tan excitable, que sólo necesitaba un segundo de exposición á la luz difusa para presentar el fenómeno, el cual permanecía, aunque disminuyendo gradualmente la luminescencia, durante seis y siete horas, reduciendo por el carbón de madera el sulfato de bario artificial, de modo que resultase una sustancia conteniendo de uno á uno y medio por ciento de este mismo sulfato, formado por oxidación directa del sulfuro, y á lo menos tres por 100 de compuestos alcalinos, sulfuros y carbonatos; por donde resulta que no se trata del sulfuro de bario puro, sino de verdaderas y muy íntimas mezclas fosforescentes, de las que constituye este cuerpo la base y mayor parte. En tal caso, puede atribuirse á las pequeñas cantidades de compuestos alcalinos y al sulfato de bario el papel de materias activas, difundidas ó disueltas en una gran masa de sulfuro, por sí mismo inerte.

Cuando el vapor de azufre actúa á la elevada temperatura del rojo vivo sobre la barita cáustica ó el carbonato de bario, se forma el monosulfuro de este metal, en las condiciones antes indicadas. Dos fases pueden considerarse en la operación, limitada la primera á formar el monosulfuro de bario casi puro, concretándose la segunda á dotarlo de la propiedad fosforescente, mediante un principio de oxidación, llevada á cabo á temperatura elevadísima; el producto simple de las acciones del vapor de azufre sobre la barita cáustica ó el carbonato de bario bien lavado, es un sulfuro cuya composición química responde prácticamente á la fórmula  $Ba S$ ; carece, por lo tanto, de capacidad para almacenar luz, y sólo la adquiere luego de haber sido calentado durante tres horas á la temperatura del rojo blanco. Aquí parece evidente la influencia del calor en el fenómeno de la fosforescencia; mas he de observar, y lo tengo demostrado con variados experimentos, cómo no basta calentar mucho este sulfuro casi puro para tornarle fosforescente; es menester, además, que se oxide algún tanto y contenga, por término medio, hasta 2 por 100 de sulfato de bario muy difundido en su masa. Tráta-

se, al igual del caso anterior, de una mezcla íntima de cuerpo inerte, que es el sulfuro de bario, con cortísima cantidad de substancia activa, aquí representada por el sulfato formado á sus expensas á elevada temperatura, interviniendo el oxígeno del aire.

Una observación interesante, que he tenido ocasión de comprobar en repetidos experimentos, es la siguiente: mezclando con el sulfuro de bario procedente de la acción del vapor de azufre sobre la barita cáustica cosa del 3 por 100 de sulfato de bario y calentando la mezcla conforme queda dicho, el producto resultante no es fosforescente. En cambio el sulfuro dotado de esta cualidad, preparado siguiendo el procedimiento que he adoptado, es susceptible de ser mezclado con una gran cantidad de sulfato de bario inerte, y si la difusión en la masa de éste es bastante grande, toda ella queda dotada de la propiedad fosforescente, fácilmente excitable, pero no tan intensa como la propia del sulfuro; que en la mezcla hace oficios de materia activa en cierto respecto.

Del estudio de la composición química, en sumo grado variable, del sulfuro de bario que nos ocupa y de otros análogos que son fosforescentes, deduzco la necesidad de un principio de oxidación, mediante la cual se forma un poco de sulfato de bario, para que el fenómeno aparezca; pero se necesita asimismo que en el acto de impurificarse de esta manera el sulfuro de bario intervenga el calor, puesto que si la temperatura no es suficientemente elevada la luminescencia no aparece.

Son también dignos de estudio los productos de la acción del ácido sulfhídrico sobre la barita cáustica operando á la temperatura del rojo vivo; este procedimiento, practicado conforme queda dicho, y el anterior son los que dan el sulfuro de bario más puro; pero en el que nos ocupa, á causa de las mismas circunstancias que en la formación del producto concurren, es posible una reacción entre éste y el vapor de agua, residuo de actuar el ácido sulfhídrico sobre la barita, formándose el gas de nuevo y quedando, á modo de residuo, hidrato de bario. Teniendo muy en cuenta los pormenores ya antes indicados, vese cómo el sulfuro de bario de esta procedencia no es fosforescente sino cuando, luego de formado, ha sido sometido al rojo y lentamente enfriado, con lo cual ha experimentado un principio de oxidación bien marcado y que tiene su límite, y pasado éste no hay fosforescencia. Lo propio acontece respecto de la temperatura:

si es excesiva ó se prolonga durante largo tiempo, el fenómeno de la fosforescencia no aparece, conforme en muchos casos lo he observado, en particular con el sulfuro de calcio, que es el que se forma á temperatura menos elevada, y el hecho demuestra que si en la fosforescencia de los sulfuros alcalinos terrosos influye de modo directo el calor, no es producida por el calor exclusivamente. Insisto en esto porque lo creo fundamental, y de los hechos observados ha de deducirse más adelante una teoría referente á la singular propiedad de los cuerpos aquí estudiados.

En mis experimentos he podido demostrar, de la manera más cumplida, la relación que existe entre la temperatura y la cantidad de sulfato de bario formada. Operando como en otro lugar se ha dicho, el producto de la acción del ácido sulfhídrico sobre la barita cáustica es un sulfuro de bario bastante puro, totalmente exento de sulfato; con sólo una hora de someterlo al rojo blanco, ya presenta, aunque débil y poco persistente, fosforescencia de color blanco amarillento y contiene sólo algunas centésimas de sulfato de bario. Si la acción del calor se prolonga, la cantidad de éste crece, la intensidad de la fosforescencia aumenta y llega á su máximo, con color amarillo de oro, al ser la proporción del sulfato entre 1,5 y 2 por 100 del peso del cuerpo: cuando aumenta por prolongar la acción del calor, aminora la fosforescencia y puede llegar á extinguirse, en cuyo caso la mayor parte del sulfuro de bario hállase convertida en sulfato, por oxidación.

Varían no poco, y se relacionan con la temperatura á que ha sido llevada á cabo, los productos de la descomposición del hiposulfito de bario, obtenido del modo en otro trabajo indicado. No se cumple enteramente la reacción teórica, según la cual resultaría una mezcla de sulfuro y sulfato de bario y azufre, porque éste último cuerpo se volatiliza á medida que queda libre; sólo del calor dependen las proporciones de los otros dos componentes de la mezcla, y es al cabo un caso particular de difusión del sulfato de bario en una masa ya considerable de sulfuro. En la práctica se consiguen los mejores resultados graduando el calor de modo que la descomposición del hiposulfito de bario sea completa y total, no muy rápida, y se lleve á cabo á temperatura uniforme, bastando la correspondiente al rojo vivo; debe asimismo evitarse que la oxidación del sulfuro formado se adelante mucho, pues se corre el riesgo de obtener un producto de-

masiado sulfatado y no fosforescente, aun después de larga y directa exposición á los rayos solares. Por el contrario, si el calor no fuese suficiente para eliminar todo el azufre, se encontraría éste en la mezcla de sulfato y sulfuro de bario, modificando su estructura y siendo un obstáculo para la fosforescencia.

Queda, en suma, reducida la descomposición del hiposulfito de bario á un caso particular de la obtención de mezclas de sulfuro y sulfato de bario, en las que este último hace oficios de materia activa, y se comprende cómo, disponiendo las cosas de modo conveniente, es á voluntad modificable la composición de tales mezclas, cuya circunstancia proporciona fáciles medios para variar la intensidad, ya que no el color, de la fosforescencia. Acerca del particular tengo practicados muchos experimentos, con objeto de fijar las relaciones entre la luminescencia y la composición de las mezclas: la descomposición del hiposulfito se inicia apenas es llegado el calor rojo, y continuando sostenida durante cuatro horas consecutivas se llega á obtener un producto que sólo contiene 2,23 por 100 de sulfuro de bario; el resto es sulfato: con la luz difusa no fosforesce, y sólo al cabo de una hora de insolación directa presenta, en la obscuridad, debilísima fosforescencia de color indefinible y muy corta duración. Si, por el contrario, una vez iniciada la descomposición del hiposulfito de bario ésta se prosigue sin interrupción, á la misma temperatura del rojo, hasta que sea total, la mezcla resultante contiene en cien partes: 19,34 de sulfuro de bario, 67,80 de sulfato de bario y 12,86 de azufre, calculado por diferencia, después de volatilizado, cuyos números se apartan bien poco de los correspondientes á la descomposición teórica: la mezcla así formada, cuya composición hállase íntimamente ligada con la temperatura, es la que presenta la máxima intensidad de fosforescencia y también la más excitable, si bien nunca la propiedad que estudiamos llega á ser como en otras mezclas más ricas de sulfuro de bario.

Tocante á la composición de las mezclas fosforescentes producidas calentando hasta destruirlo á la temperatura del rojo vivo el sulfito de bario, siempre resultan formadas por sulfuro y sulfato de bario, en proporciones sumamente variables, dependiendo la intensidad de la fosforescencia y la excitabilidad del cuerpo por los rayos luminosos de las cantidades relativas de sus componentes. Es más sencilla la reacción en este caso que en el anterior del hiposulfito, y se comprende pronto cómo,

manejando de manera adecuada las acciones del calor, pueden conseguirse varias suertes de productos, á saber: unos en los cuales, por haber limitado la descomposición, hay todavía sulfito de bario en mezcla íntima con sulfuro y sulfato del propio metal; otros constituidos por estos dos últimos en proporciones variables, alcanzando las indicadas por la teoría, y otros en que domina el sulfato de bario hasta convertirse íntegramente en el mismo, llegado cuyo punto la masa no fosforesce, como tampoco son fosforescentes las mezclas ricas en sulfito de bario.

He obtenido los mejores resultados en cuanto á excitabilidad, intensidad y duración de la fosforescencia, llegando á la descomposición completa del sulfito, cuando las proporciones de la mezcla resultante se acercaban á las indicadas por la teoría, y así, resultó de los análisis que las mezclas más eficaces contenían 19,51 de sulfuro de bario y 79,86 de sulfato por 100, cuyas proporciones relativas dependen tanto de la temperatura como del tiempo que duran las acciones del calor sobre el sulfito de bario á ellas sometido, operando en crisol de barro. Importa notar algunas particularidades, en mi sentir no desprovistas de interés, relativas á la composición de las mezclas que nos ocupan: la indicada puede considerarse la normal, por representar aproximadamente el límite de la descomposición completa del sulfito de bario; antes de ella, los productos que contienen pequeñas proporciones de este último cuerpo, inferiores del 5 por 100, presentan debilísima fosforescencia, sólo excitable mediante larga exposición á la luz directa; es como si el sulfito de bario fuera obstáculo destinado á amortiguar, ya que no á extinguir, la propiedad luminescente, la cual llega al máximo cuando dicho sulfito ha desaparecido y la mezcla contiene únicamente los productos de su inmediata descomposición por el calor en las condiciones de mis experimentos. Si la temperatura fuese muy elevada, llegando á la correspondiente al rojo blanco, como no se evite por completo el acceso del aire, parte del sulfuro formado se oxida y convierte en sulfato de bario, y he obtenido mezclas muy variadas en las cuales, según aumentaba la cantidad de éste, disminuía la intensidad de la fosforescencia, y he conseguido que ésta desaparezca por completo cuando ya la oxidación es completa y toda la masa del sulfito de bario se ha convertido en sulfato. Del propio modo, sin aumentar la temperatura, prolongando durante varias horas las acciones del

calor rojo vivo sobre los productos fosforescentes de la descomposición del tantas veces citado sulfito de bario, he logrado aumentar, poco á poco y á voluntad, las cantidades de sulfato de bario, hasta transformarlo enteramente en este cuerpo. Conforme aumentan sus proporciones, disminuye hasta extinguirse la propiedad fosforescente y la excitabilidad de las mezclas por los rayos luminosos.

Con estos hechos, observados repetidas veces en la descomposición á elevada temperatura del hiposulfito y del sulfito de bario, se pone en claro la constitución especial de las mezclas fosforescentes. Acontece primero que éstas contienen relativamente considerable cantidad de sulfuro difundida en una proporción determinada de sulfato; estamos entonces en el caso general de un cuerpo activo disuelto en una masa inerte, sólo que aquí la materia activa es mayor en cantidad, y sin duda por esto mismo nunca la fosforescencia de la masa así compuesta es tan intensa como la de otros sulfuros de bario impuros de variadas procedencias. Después, al continuar las acciones del calor, como aumenta la cantidad de sulfato á expensas del sulfuro, sucede que éste, en virtud de propiedades suyas, antes ya indicadas, se difunde ó disuelve en aquél y comunica á la masa la cualidad de fosforescer, aunque con intensidad decreciente, conforme disminuye también la excitabilidad del cuerpo respecto de la luz: en cuanto á los efectos, y en cierto respecto en cuanto á la composición, el caso es asimilable á otro que repetidas veces ha llamado mi atención, á saber: la débil fosforescencia del sulfato de bario cuando tal cuerpo había experimentado un comienzo de reducción, y contenía, á lo sumo, 2 por 100 de sulfuro.

Por cuanto llevo indicado acerca del particular, se comprende cómo, á voluntad, disponiendo de modo adecuado la temperatura, se pueden hacer variar las cantidades de los productos de la descomposición del hiposulfito y del sulfito de bario, aumentando ó disminuyendo la intensidad de la fosforescencia, aunque sin cambiar su color, hasta no quedar por residuo sino una masa de sulfato de bario, ya inerte y desprovisto de la propiedad de almacenar luz.

Tampoco es constante ni fija la composición de los sulfuros de bario impuros que resultan tratando el carbonato de bario por el azufre á la temperatura del rojo vivo, de la manera recomendada al indicar los métodos de obtención; sin embargo, es

acaso no ya sólo el producto más rico en sulfuro de bario, sino también aquel en que son más constantes las materias extrañas, tocante á la proporción relativa de las mismas. Empleando carbonato de bario exento de álcalis y muy puro, ya sabemos que el sulfuro no resulta fosforescente; pero en muchos casos llega á dotársele de semejante propiedad calentándolo de nuevo durante tres horas á la temperatura del rojo vivo; en algunos experimentos he logrado un sulfuro de bario casi por completo exento de sulfato, pues sólo dejaba inapreciable residuo tratándolo con ácido clorhídrico; su color era blanco, apenas agrisado, y en contacto del agua se descomponía lentamente con regular desprendimiento de gas sulfhídrico. Calentado este sulfuro, conforme va dicho, adquirió la fosforescencia; pero entonces ya no se disolvía de la misma manera en el ácido clorhídrico; dejaba empero un residuo blanco, que constituía hasta el 1,25 por 100 de su peso y estaba íntegramente formado por sulfato de bario, cuyo cuerpo representaba acaso la materia activa disuelta ó difundida en la masa del sulfuro, comunicándole la propiedad de absorber luz y emitirla luego en la obscuridad.

De intento he preparado carbonato de bario impuro tratando disoluciones de cloruro, nitrato ó acetato de bario con otras de carbonato de sodio, recogiendo el precipitado, lavándolo muy poco y desecándolo al aire á la temperatura ordinaria; según la sal de bario empleada, el carbonato contenía cloruro, nitrato ó acetato de sodio; el primero es el más conveniente, con tal que no pase de 0,3 por 100. También retiene el carbonato de bario así preparado carbonato de sodio, cuyo cuerpo, aun pasando del 1 por 100, es singularmente favorable para la fosforescencia. Bien se comprende cuál ha de ser la composición del producto resultante de las acciones del azufre sobre este carbonato así impurificado: contiene la mezcla que con mayor intensidad fosforesce y es más excitable por influencia de los rayos luminosos, sin insolación, hasta 97,95 por 100 de sulfuro de bario, 1,34 de sulfato de bario y el resto era principalmente sulfuro y cloruro de sodio, con algo de carbonato por descomponer. En varias ocasiones, con intento de indagar la influencia de las impurezas, empleaba barita cáustica como primera materia y procedía de la descomposición del nitrato de bario, llevada á término á la temperatura del rojo y en una retorta de porcelana; mezclando esta barita con un 30 por 100 de azufre y calentándola conforme queda dicho, he conseguido un sulfuro de bario sensiblemente

puro y no fosforescente; mas lograba que lo fuese, ó bien calentándolo con ligero acceso de aire; de modo que se oxidase algún tanto, ó bien añadiéndola tan sólo 0,02 gramos por 100 de carbonato de sodio y sometiéndolo luego al calor rojo durante tres horas. Contiene entonces el producto resultante sulfuro de bario, y difundidos en su masa, obrando como substancias activas, en variadas y siempre pequeñísimas proporciones, sulfato de bario, sulfuro de sodio y carbonato de sodio; la presencia del cloruro sódico en cantidad no inferior á 0,001 por 100 es asimismo favorable, contribuye á la estabilidad de la mezcla fosforescente y hasta parece hacerla más sensible á la influencia de los rayos luminosos, lo cual demuestra en este caso particular, lo mismo que en los anteriores, que se trata, no de un compuesto definido, sino de mezclas, siquiera constituya el sulfuro de bario la mayor parte de ellas.

Pudiera creerse, en vista de los resultados obtenidos respecto de los sulfuros de calcio y estroncio, que el subnitrate de bismuto debiera actuar como materia activa, de gran sensibilidad, en el caso del sulfuro de bario: las cosas pasan de otro modo y, aunque los productos son fosforescentes, la intensidad del fenómeno es bastante menor que usando otros procedimientos. Se componía la mezcla, sometida durante tres horas á la temperatura del rojo blanco, de 100 gramos de carbonato de bario, 30 de azufre, 2 de carbonato de sodio, 0,5 de cloruro de sodio y 0,2 de subnitrate de bismuto; después de la calcinación, se consiguió una masa dura, más ó menos esponjosa y de color poco homogéneo; la parte externa lo presentaba pardo bastante obscuro y el interior amarillo claro; aquélla no fosforescía, ésta ofrecía fosforescencia amarilla de regular intensidad, después de muy corta exposición á la luz difusa; reducida la masa á fragmentos, he podido notar que sólo los de tonos amarillentos, ó la porción de semejante color, era la eficaz respecto de la luminescencia, que también presentaba la masa pulverizada, aunque con menos intensidad y necesitando larga excitación luminosa.

Débase el vario color de la masa á la distinta composición de sus partes: las oscuras contienen más sulfuro de bismuto en extremo diseminado, y ejerciendo en ellas á modo de papel de materia colorante. Todo el subnitrate se ha transformado en sulfuro, y en esto parece tener influencia, hasta cierto punto, el aire, por cuanto la porción de materia á la que tiene más fácil acceso es de color obscuro; no puede invocarse la formación de

un trisulfuro de bario de la forma  $BaS_3$ , que es de color verde amarillento, puesto que la cantidad de azufre empleada es insuficiente para ello y aun inferior á los resultados del cálculo, los cuales dan 32,66 gramos de azufre empleando 100 gramos de carbonato de bario; fuera de que, cuando he prescindido del subnitrito de bismuto, obtuve un monosulfuro de bario, de color blanco agrisado claro, que contiene sulfuro, cloruro y carbonato de sodio, con cantidades muy variables de sulfato de bario. Aparte del resultado de los análisis, muchas veces repetidos, hay otra prueba para demostrar la formación del sulfuro de bismuto, y es que, empleando el método que nos ocupa, la mezcla fosforescente contiene, aunque en leves proporciones, barita cáustica, procedente sin duda de la descomposición del carbonato de bario no sulfurado, lo cual demuestra que entre este metal y el bismuto se ha repartido el azufre, reaccionando sobre ambos á temperatura muy elevada. Disminuyendo gradualmente la proporción del subnitrito de bismuto, los productos van siendo á cada punto de color más claro, la masa se hace fosforescente y más excitable, aun cuando los efectos jamás son tan intensos como empleando las acciones del azufre sobre el carbonato de bario, sólo impurificado por compuestos alcalinos, según diferentes veces se ha indicado. Estos hechos, cuya repetición no ofrece dificultades, demuestran hasta qué punto influye en la fosforescencia la composición de las mezclas que la presentan, y como semejante propiedad, respecto de los sulfuros metálicos, depende, conforme lo ha demostrado Becquerel en su clásica Memoria, de los procedimientos particulares empleados para obtenerlos.

*(Laboratorio de Química de la Escuela Superior  
de Artes é Industrias de Madrid.)*

---

## CRÓNICA DE RADIO-ACTIVIDAD

---

### PRIMER TRIMESTRE

**Sumario.**— El radio y la radio-actividad, por Debierne.—El torio radio-activo, por K-A. Hoffmann y F. Zerban.—Radio-actividad del telurio, por G. Pellini.—Sobre la luz espontánea emitida por ciertas sales de uranio, por Becquerel.—La radio-actividad en la atmósfera. Elster y