

A	{	Solución de ioduro potásico (IK) al 2 0/0.....	2 cm. ³
		Acido fosfórico (PO ₄ H ₃) medicinal.....	60 gotas.
		Solución saturada de cloruro de calcio cristalizado (Cl ₂ Ca, 6H ₂ O) ..	2 cm. ³
		Solución ósmica (Os O ₄) al 1 0/0.....	1 gota.
B	{	Solución de ioduro potásico (IK) al 20 0/0... ..	2 cm. ³
		Acido fosfórico (PO ₄ H ₃).....	1 cm. ³
		Solución saturada de cloruro cálcico cristalizado Cl ₂ Ca, 6H ₂ O).....	2 cm. ³
		Solución ósmica (Os O ₄) al 1 0/0.....	1/20 cm. ³
C	{	Solución de ioduro potásico (IK) al 20 0/0.....	2 cm. ³
		Acido fosfórico (PO ₄ H ₃).....	2 cm. ³
		Solución saturada de cloruro de calcio cristalizado (Cl ₂ Ca, 6H ₂ O).....	3 cm. ³
		Solución ósmica (Os O ₄) al 1 0/0..	1/10 cm. ³

En vez de agregar la solución saturada de cloruro de calcio á las de ioduro potásico acidificadas con el fosfórico, es mejor añadir dicho cloruro en el estado sólido hasta saturarlas, esperando antes dos ó tres minutos para que reaccionen el cloruro y el ácido. Después se agrega la solución ósmica y, por fin, los cristales de espato de Islandia. Lavando el producto con el benzeno resulta de un color verde muy puro.

De los anteriores estudios resulta en conclusión que, no sólo el ácido iodhídrico naciente es un buen reactivo cualitativo y cuantitativo de los compuestos de osmio, sino que éstos, especialmente el peróxido, lo son también de los ioduros, aún estando en presencia de cloruros y bromuros.

(Laboratorio de Química general y Análisis de la Universidad Central.)

INVESTIGACIONES ACERCA DE LA FOSFORESCENCIA DEL SULFURO DE BARIO, por **José Rodríguez Mourelo**.

INTRODUCCIÓN

Formaron el objeto de anteriores estudios las condiciones particulares de generación y los diferentes métodos de que me he servido para obtener los sulfuros de bario dotados de la propiedad de absorber luz y emitirla luego en la obscuridad con ciertos caracteres, cuyo pormenor dejo bien establecido. Ahora corresponde exponer nueva serie de experimentos relativos á la fosforescencia del propio sulfuro en sí misma, luego que tal fenómeno ha sido producido en las circunstancias que fueron ya

por menudo especificadas en el curso de mis trabajos; resultando de ellos que el hecho es bastante complejo y no parece cosa llana, á lo menos en el momento presente, interpretarlo derechamente; pues función de muchas variables, pide el que sean reconocidas, determinadas una por una y relacionadas todas, atendiendo á sus caracteres particulares y á sus mutuas conexiones. De aquí el que se haya menester examinar por separado las cualidades inherentes á la fosforescencia del antiguo *fósforo de Bolonia* y las que presentan, cuando tórnanse luminosos, el viejo *fósforo de Cantón*, el sulfuro de estroncio y el sulfuro de zinc, ya que los cuatro cuerpos no son de la misma manera luminescentes, ni ésta su más famosa cualidad reviste en ellos iguales caracteres; bien al contrario, por muchas cosas se distingue la fosforescencia del sulfuro de zinc de la que presentan los demás cuerpos sulfurados, los cuales, en este respecto, siendo en otros tantas y tan grandes sus analogías y cercanos sus parentescos, no pueden llamarse congéneres.

Á cada punto descúbrese nuevas propiedades de los sulfuros fosforescentes; las de la misma luz por ellos emitida sirve para distinguirlos y caracterizarlos, y en particular cuanto tiende á establecer relaciones definidas entre los métodos de obtención y la intensidad de la fosforescencia es objeto de muy especiales estudios, á los cuales contribuyo con mis personales investigaciones.

Para llevarlas á término, he dispuesto de una colección numerosa de sulfuros fosforescentes cuidadosamente preparados, siguiendo los métodos que en otra Memoria he descrito, conservados con las mayores precauciones, de manera que algunos de ellos, obtenidos en Abril y Mayo de 1896, conservan, sin haberse notado la más leve variación en su intensidad, la misma fosforescencia que presentaron cuando fueron extraídos de los criosoles donde se formaron, hace ya más de ocho años. Y aún añadiré que en varios, la luminescencia, sin cambiar de color, tuvo singulares aumentos, favorecida, sin duda, por aquella limitada oxidación, cuya necesidad é influencias tengo demostradas en repetidos y, en mi entender, decisivos experimentos. Complemento y extensión de ellos son los contenidos en el presente trabajo, llevado á cabo empleando una serie de cincuenta ejemplares de sulfuro de bario, formados con intento de observar el pormenor de la fosforescencia, relacionándola con la constitución especialísima de cada uno de los sulfuros, ó por mejor

decir, de las mezclas fosforescentes cuyo principal componente es el sulfuro de bario.

Tengo por cosa averiguada que tales mezclas son verdaderas disoluciones de sólidos en sólidos; en ellas el dicho sulfuro de bario ejerce el papel de disolvente, y lo que artes creíanse impurezas, es lo que yo califico de materia activa disuelta: mas no basta este hecho de la disolución; es menester, como condición indispensable, que entre el disolvente y la materia activa haya relaciones de orden químico, complejas y variables, limitadas y reversibles, que la luz provoca, en un momento, cuando las condiciones de la disolución son propicias y cuyo mecanismo manifiéstase en los propios fenómenos de luminescencia. Examinándolos atentamente, en muchos casos particulares, he llegado á semejantes conclusiones, que no me atrevo á generalizar, por cuanto algunos de los sulfuros que he obtenido, varios de calcio, sobre todo, deben su intensísima fosforescencia y su extraordinaria estabilidad á materias activas que, respecto de las acciones químicas, son en absoluto inertes tocante al disolvente, á las más elevadas temperaturas que me fué dado emplear.

Demostración es ésta bien concluyente de lo complejo del fenómeno, tanto si se considera la especialísima formación de los cuerpos que lo presentan, como teniendo en cuenta las circunstancias de la fosforescencia y no ser los mismos sus caracteres en todas las substancias de ella susceptibles; porque, admitiendo que se trate de disoluciones sólidas particulares, debemos aquí recordar que las acciones de la materia activa no se producen si no penetra en el disolvente é invade su masa, conforme invaden las substancias colorantes la que han de teñir, en el momento de formarse aquél, y así la homogeneidad de los sulfuros de bario es una condición determinante de su fosforescencia. Por esto mismo son disoluciones, y me atreveré á añadir que representan equilibrios químicos singulares, que la luz perturba, formando otros más inestables todavía, los cuales van á dar en los iniciales cuando toda luminescencia ha desaparecido; sólo que, entonces, como el fenómeno no ha cesado enteramente, y queda de él á modo de un residuo pequeño, la excitabilidad del sulfuro aumenta y hay más facilidades para que la luz rompa aquel equilibrio representado por la primitiva disolución sólida. Quizá así se explique la conservación y el aumento de la fosforescencia que he observado en varios sulfuros guarda-

dos durante seis y siete años en tubos cerrados con gases inertes y preservados de oxidaciones, habiendo demostrado que, fuera de la materia activa, sólo centésimas de óxido contenían y sus proporciones no habían aumentado, respecto de las determinadas cuando en los tubos fueron encerrados y eran las indispensables para que la fosforescencia se manifestase.

Eligiendo de momento, por razones que diré, el sulfuro de bario, trato de examinar las particularidades de su fosforescencia, luego de haber sido producida mediante las excitaciones de la luz, indagando sus relaciones con los procedimientos de obtención, sobre todo en lo tocante á la naturaleza y eficacia de las que he llamado materias activas, cuyas acciones, á lo menos respecto de las empleadas con mayor frecuencia, parecen depender de la naturaleza del sulfuro que les sirve de disolvente, y en cuya masa penetran diseminándose en ella.

Notaré que de cuantos sulfuros de bario he obtenido, y su número es considerable, los fosforescentes, en mayor ó menor grado excitables, fuese cualesquiera la materia activa empleada y sumamente variable la intensidad de la luminescencia, dan luz de color siempre amarillo, cambiando no poco el tono, según cambian las demás condiciones del fenómeno. Tal persistencia de una cualidad esencial es digna de ser considerada; pues el color amarillo es típico de la fosforescencia del sulfuro de bario, conforme lo es el verde de la peculiar del sulfuro de estroncio y el violeta propio del de calcio. Sin embargo, los cuerpos activos distan mucho de reaccionar de la misma manera en los tres casos y su distinta función influye directamente en la fosforescencia. Ofrece las mayores singularidades, respecto del sulfuro de bario, el subnitrito de bismuto y á estudiarlas va encaminada una parte de la presente Memoria, tratando en la otra de establecer las condiciones de generalidad del fenómeno investigado, tomando como punto de partida las reacciones químicas originarias de la disolución sólida que en definitiva constituye la materia fosforescente, químicamente alterable, en la mayoría de los casos, conforme lo tengo advertido, por las solas acciones de la luz.

PRIMERA PARTE

Un hecho singular he observado en la obtención de los sulfuros fosforescentes de estroncio, calcio y bario, empleando como primeras materias los respectivos carbonatos y en calidad de

cuerpo activo el subnitrito de bismuto en las proporciones de 0, gr. 15 por cada 100 gr. de carbonato. Procediendo de la manera que he descrito, es como logré el sulfuro de estroncio dotado de la más intensa fosforescencia y consérvala sin disminución sensible al cabo de ocho años. Iguales resultados que obtuvo Mr. Verneuil conseguí aplicando el método al sulfuro de calcio. Mas tratándose del sulfuro de bario, las cosas cambian notablemente y sus variaciones fueron objeto de largo estudio experimental, dirigido á averiguar y establecer las relaciones entre la fosforescencia y la materia activa que la origina, cuando es ésta el subnitrito de bismuto en el caso del sulfuro de bario.

Ocurre algunas veces, empleando las cantidades antedichas y 30 gr. de azufre, que este sulfuro, de color pardo-oscuro, hállese desprovisto de toda fosforescencia, y otras en las que, por no haber sido elevada la temperatura á la cual se ha formado, tiene sólo débil coloración amarillo-verdosa y presenta debilísima luminescencia, después de haber sido largamente impresionado por la luz directa. En estos casos los sulfuros de estroncio y calcio son blancos, muy poco agrisados, impresionables en grado sumo, al punto de bastar un segundo de exposición á la luz para que manifiesten la fosforescencia con intensidad extremada, perdiéndola sólo al cabo de algunas horas y no disminuyendo su excitabilidad para sucesivos experimentos. Tales diferencias hacen sospechar que no son las mismas las condiciones de formación de los tres sulfuros fosforescentes estudiados, y por tanto, que la disolución sólida no se efectúa del mismo modo; así son diferentes las acciones químicas tocante al de bario, y diferente también, conforme veremos, su composición química. Acontece, de la propia suerte, que es de color pardo muy oscuro y no fosforescente el sulfuro de bario preparado con un carbonato que contenga nada más algunas milésimas de hierro, siendo, por el contrario, favorables á la producción del fenómeno el cloruro y el carbonato de sodio, aun en proporciones del uno por ciento.

Lejos de ser privativo el hecho apuntado del subnitrito de bismuto, empleado en calidad de materia activa para la fosforescencia, lo he observado constantemente, en la misma forma, cuando usaba carbonato manganeso, óxido de uranio y en general compuestos de metales cuyos sulfuros ó cuyos óxidos están coloridos de amarillo, verde oscuro ó pardo. Según la canti-

dad añadida al carbonato de bario, así resultaba el productomás ó menos obscuro y sólo fosforescente cuando la proporción de materia activa era mínima y apenas teñía débilmente la masa con tonos amarillentos ó verdosos; de esta forma he obtenido sulfuros de bario, dotados de intensísima fosforescencia y en sumo grado excitables, empleando los mismos cuerpos que en mayores cantidades dan materias coloridas, en absoluto privadas de luminescencia.

Requería el caso minucioso examen y desde luego lo emprendí; tratando de fijar, con experimentos variados, sus condiciones y circunstancias. Es menester recordar, en primer término, que entre los sulfuros alcalinos terrosos, el de bario fórmase y adquiere la fosforescencia característica suya á temperatura bastante más elevada que sus congéneros los sulfuros de estroncio y de calcio, sea cualquiera el método empleado. También se ha de tener en cuenta que, en estos últimos, cuando es materia activa el subnitrato de bismuto, no se encuentra dicho metal sulfurado en la masa luminescente; sólo por excepción, en el caso de presentar color amarillento verdoso, he hallado en algunos sulfuros de estroncio recién obtenidos, á temperatura mayor que la ordinaria y empleando mayor cantidad de substancia activa, trazas levísimas de sulfuro de bismuto, advirtiendo que apenas habían sido impresionados por la luz; pues luego de serlo repetidas veces y al cabo de algunos años de practicar con ellos experimentos, los sulfuros de estroncio, formados de la manera dicha, llegan á contener miligramos por ciento de sulfuro de bismuto, acentuándose un poco su tono agrisado, sin que experimenten variaciones sensibles el color y la intensidad de la fosforescencia, ni siquiera se observen cambios en su excitabilidad, si están privados de las influencias del aire.

Bien al contrario sucede tratándose del sulfuro de bario, en particular si las acciones del calor han sido enérgicas y prolongadas para formarlo y relativamente excesiva la proporción de subnitrato de bismuto: entones la materia activa se sulfura y el nuevo cuerpo colorido formado difúndese por toda la masa, tiñéndola de amarillo, verde ó pardo, con tono é intensidad dependientes de sus proporciones y de la temperatura, resultando substancias ó mezclas complejas, en absoluto desprovistas de la cualidad de la fosforescencia. Lo cual da á entender las causas de ella, en cierto modo, y significa que la materia activa, siendo de naturaleza metálica, no ha de estar sulfurada, á lo menos

toda ella, que estándolo oscurece la masa, privándola de la excelencia de almacenar luz.

Semejantes afirmaciones son el resultado de experimentos numerosos y variados, hechos en condiciones muy distintas y que á cada paso cambiaban. Fueron primeras materias: el carbonato de bario artificial puro, totalmente exento de hierro, el carbonato de sodio asimismo puro, el cloruro de sodio fundido, privándolo antes de todo cuerpo extraño, el azufre muy bien lavado y el subnitrate de bismuto con los mayores cuidados obtenidó en el laboratorio, empleando todos los cuerpos muy secos. Con el fin de tener cantidad suficiente de sulfuros, se operaba cada vez con 100 gramos de carbonato de bario, practicando las reacciones en buenos crisoles de porcelana de Berlín, á la temperatura del rojo muy vivo ó del blanco, según los casos, sostenida por tiempo variable, nunca inferior de tres horas, ni superior de siete, siguiendo lento enfriamiento, dejando los crisoles bien tapados dentro del horno, hasta que era completo al cabo de bastantes horas. Hice el primer examen de los productos así formados á la luz de una lámpara eléctrica incandescente, de cinco bujías, muy gastada y de color amarillo, incapaz, prácticamente, de producir siquiera indicios de fosforescencia, ni excitar lo más mínimo el sulfuro de bario recién obtenido en las mejores condiciones para ser impresionado, exponiéndolo cinco segundos á la luz blanca del día.

Mi intento era ordenar los experimentos, encaminándolos á demostrar el principio y el fin de la eficacia del subnitrate de bismuto en la fosforescencia del sulfuro de bario, operando en las mismas condiciones que tan excelentes resultados me habían dado respecto del sulfuro de estroncio. En resolución: trataba de establecer, en cuanto al fenómeno estudiado, valores mínimos y máximos y entre ellos toda la serie de variantes dependientes de la temperatura, de las proporciones de la materia activa y de la nada fija composición de las masas luminescentes, y así podía esclarecer el primer punto tocante á la fosforescencia del sulfuro de bario, explicando la anomalía que resulta comparando sus propiedades con las características de los sulfuros de estroncio y calcio, cuando los tres se preparan practicando un método que para dos de ellos es, sin duda alguna, el que mejores resultados produce.

Varias fueron las series de experimentos hechos, cuyo por menor pongo aquí y se refieren á los extremos siguientes:

A. Temperatura constante del rojo vivo, sostenida por tiempo fijo de cuatro horas, cantidades de subnitrate de bismuto variables desde 0,gr. 001 hasta 0,gr. 15, aumentando de cinco en cinco miligramos.

B. Temperatura variable, desde el rojo sombrío hasta el blanco, sostenida por tiempo fijo de cuatro horas y proporciones fijas de subnitrate de bismuto. Se hicieron cinco series de experimentos con 0,gr. 010, 0,gr. 020, 0,gr. 030, 0,gr. 040 y 0,gr. 050 de materia activa para el rojo blanco y otras tantas para el rojo vivo.

C. Temperatura constante; cantidad de subnitrate fija para cada serie de experimentos, que fueron cuatro, durando la acción del calor tres, cuatro, cinco y seis horas consecutivas, sosteniéndolo con extraordinarios cuidados.

Había interés en fijar, á modo de punto de partida, la cantidad mínima eficaz de materia activa, la menor temperatura y el menor tiempo á que puede formarse el sulfuro de bario fosforescente, empleando el subnitrate de bismuto. Partiendo de la dosis de un miligramo, del calor rojo sombrío y del tiempo de dos horas, he visto que ya con cinco miligramos de aquel cuerpo, el calor rojo vivo y tres horas de sostenerlo, el producto resultante comienza á ser luminescente, aunque poco excitable; y deja de serlo calentándolo al blanco, en cuyo caso su primitivo color blanquecino se obscurece visiblemente. Á la misma temperatura, invirtiendo el mismo tiempo y con cantidades de subnitrate de bismuto que se acerquen á 50 miligramos, los sulfuros son coloridos y carecen de toda fosforescencia. De esta manera quedaron señalados los puntos extremos y, aunque se ha experimentado luego con cantidades superiores, hasta llegar á la de quince centigramos, ha sido para determinar el modo de diseminación ó difusión de los productos oscuros, oxidados y sulfurados, en la masa del sulfuro de bario, á la cual dotan de variados colores, que van desde el amarillo claro al pardo oscuro, pasando por una serie de matices verdosos muy acentuados.

Llégase á curiosos resultados en los experimentos de la serie A, no variando las proporciones antes dichas de carbonato de bario, cloruro y carbonato de sodio y azufre, puestas en los crisoles, aumentando de cinco en cinco miligramos las de subnitrate de bismuto, sin pasar nunca de la temperatura del rojo vivo, ni del tiempo de cuatro horas. Son los primeros productos blanquecinos, completamente inertes para la luz amarilla, in-

sensibles á la blanca directa, y no fosforecen; á medida que aumentan las cantidades de materia activa, en igualdad de las demás condiciones de formación, van tomando color amarillento poco marcado y aparece la fosforescencia; nuevas proporciones de subnitrate de bismuto la aminoran sensiblemente y la extinguen, dando á la masa sólida color á cada punto más obscuro, como si en ella ejercieran oficios de pigmento.

Influye no poco la temperatura, y así demuéstranlo los experimentos de la serie B. Conforme á sus resultados, los aumentos de calor, hasta llegar al blanco, no excitan jamás la fosforescencia de aquellos sulfuros de bario que contienen mínimas proporciones de subnitrate de bismuto, y los que encierran las demostradas más eficaces no la tienen cuando se forman, por ejemplo, al blanco. Acontece en semejante caso que por exceso de temperatura el compuesto bismútico se sulfura y colora toda la masa, privándola de ser impresionada por la luz. Que los hechos pasan según se dice pruébalo cumplidamente un experimento nada difícil y muy instructivo. En un crisol de buen barro blanco coloqué 300 gramos de carbonato de bario puro, 90 de azufre, 4 de carbonato de sodio cristalizado, 2,5 de cloruro de sodio y 0,gr¹⁵ de subnitrate de bismuto, habiendo hecho antes la mezcla lo más homogénea posible: cubierta con polvo de almidón, fué calentada en un horno de gas, procurando elevar la temperatura con rapidez hasta el rojo vivo y sosteniéndola en este grado tres horas consecutivas, seguidas de lento enfriamiento en el mismo horno cerrado. Destapado el crisol, veíase en su interior una masa oscura, parda, de aspecto escoriforme, dura y áspera, pero no tan adherida á las paredes que con algún trabajo no pudiera ser desprendida entera, y se notaba que no producía, en contacto del aire, el olor sulfhídrico que es propio de los sulfuros alcalino-terrosos.

Rota la masa, su interior no presentaba el color de la superficie externa, ni tampoco era uniforme; á partir de aquélla, el tono pardo convertíase en verde aceituna, que iba degradando hasta el amarillento del centro, y los pedazos presentaban estos diversos matices, y era singular que los puntos más claros eran sensibles á la luz, fosforesciendo luego en la obscuridad con luminescencia amarilla de oro y conservando su poder durante largo tiempo, muy variable en cada caso. Creo indudable que el hecho es debido á causas térmicas; las partes de la masa contenida en el crisol más cercanas del foco de calor han estado á

mayor temperatura, y allí es donde se ha formado de preferencia el obscuro sulfuro metálico, correspondiendo los distintos tonos y matices á distintas intensidades de la acción química. A fuerza de tanteos, logré manejar el calor de suerte que conseguí masas de sulfuro de bario, sirviendo de materia activa el subnitrate de bismuto, cuyo núcleo ó porción más interna era la sola apenas colorida de amarillo y muy fosforescente y en el resto las coloraciones estaban distribuídas por zonas graduales, desde el pardo de la superficie hasta el amarillento de la porción más interior, sometida á temperatura algo menos elevada y en otras condiciones para las reacciones químicas.

Nueva prueba de lo mismo es otro experimento, no desprovisto de interés: consiste en distribuir desigualmente, en la mezcla de los cuerpos destinada á producir el sulfuro de bario y antes de calentarla, el subnitrate de bismuto. Después de la reacción, señálanse en la masa, algunos de cuyos fragmentos son fosforescentes, los lugares donde se ha fijado la materia activa, como núcleos de coloración más ó menos acentuada, según la cantidad de materia y la temperatura, y esto es singular por el aspecto del cuerpo, matizado en su interior de diversos tonos, de los cuales sólo el amarillo es alterable al cabo de bastante tiempo, sin duda por influencia del aire. Es decir, que, adquirida la suficiente destreza en el manejo de la temperatura, se puede regular la difusión de los compuestos sulfurados de bismuto en la masa del sulfuro de bario y estudiar la forma de su disolución en las condiciones en que he operado, y son las adecuadas para obtener los sulfuros de estroncio y de calcio, dotados de la más espléndida fosforescencia.

Cuanto á los experimentos de la serie C, su primordial objeto era determinar las influencias del tiempo, permaneciendo constantes la temperatura y las proporciones de subnitrate de bismuto, materia activa. Fué práctica corriente calentar las mezclas, disminuyendo el tiempo según eran mayores los grados del fuego, y observé siempre que si para el rojo vivo había menester cuatro horas, bastaban tres, y aún menos, para el blanco, y he visto también que si el exceso de temperatura perjudica á la formación del sulfuro de bario dotado de fosforescencia, el prolongar sus acciones trae los mismos inconvenientes, y es el caso más favorable aquel en el que no se alcanza el punto de la sulfuración del bismuto, pues llegado, la masa resultante es colorida de oscuros tonos y en ningún caso luminescente. Po-

niendo en la mezcla originaria cantidades de subnitrate de bismuto muy cercanas de la indicada como límite superior de la eficaz en grado máximo, y operando á la temperatura del rojo vivo, sostenida por cuatro horas, resultan productos en sumo grado fosforescentes y de los más excitables, y análogos son los conseguidos al blanco en tres horas solamente; pero en ambos casos, si las acciones del calor duran más tiempo, de los crisoles se extraen masas oscuras desprovistas de fosforescencia. Sucede, asimismo, que sulfuros de bario blancos ó agrisados que la tienen intensa y hállanse dotados de la más exquisita sensibilidad para la luz, pierden estas cualidades y se obscurecen, tiñéndolos el sulfuro de bismuto formado, en cuanto son calentados durante algún tiempo ó á mayor temperatura de la que necesitaron para ser generados.

Quiere decir que el exceso de calor ó la prolongación de sus influencias destruyé la fosforescencia que adquiriera en otras condiciones el sulfuro de bario y ello no es privativo suyo; pues el sulfuro de calcio presenta análogos fenómenos, y de ambos digo que su fosforescencia prodúcese á determinada temperatura sostenida determinado tiempo, que siendo condiciones variables es menester fijar en cada caso, y destrúyese á temperatura algo más elevada ó dilatando las acciones de la de formación. Y es notable que el sulfuro de estroncio no pierde su luminescencia en iguales condiciones.

Multitud de experimentos, que he practicado en variadas circunstancias, demuestran cómo, aunque en definitiva es la misma la reacción generadora de los sulfuros fosforescentes de estroncio, calcio y bario, partiendo del subnitrate de bismuto en calidad de materia activa, las condiciones de la generación varían no poco y de ellas dependen, á la vez, la composición de las disoluciones sólidas y su luminescencia y excitabilidad. Por eso en los mismos casos en que prodúcense los sulfuros de estroncio ó de calcio, dotados de mayor fosforescencia, blancos ó apenas agrisados y exentos de sulfuro de bismuto, se forma el sulfuro de bario, colorido de pardo ó de verde oscuro por el sulfuro de bismuto y sin la menor traza de ser fosforescente, influyendo en tales diferencias y de la manera que dejó establecida: la temperatura, la duración de sus acciones y la cantidad de materia activa empleada en cada caso, la cual, conforme lo declaran los resultados experimentales, puede estar desigualmente distribuida y desigualmente alterada en la masa del sul-

furo de bario que le sirve como disolvente, y en todo ello contiéndose, en rigor, el mecanismo de su luminescencia.

Viniendo ahora á otro orden de consideraciones, importa notar que en los cuerpos estudiados desde el punto de vista de la fosforescencia no hay, cuando están recién obtenidos, sino leves é indeterminables trazas del sulfuro del metal cuyo compuesto sirvió de materia activa, y sólo con la misma fosforescencia se produce, y tengo para mí que su disminución gradual, hasta la extinción completa, sobre todo en contacto del aire húmedo, débese, á la vez, á la formación de los correspondientes hidratos de estroncio, bario ó calcio y á la sulfuración del metal contenido en la materia activa. Así he visto obscurecerse al aire, y perder su cualidad luminescente, sulfuros que primitivamente tuvieronla en grado eminente, activados por compuestos de bismuto, de manganeso y de uranio, operando como de ordinario. Y favoreciendo el contacto con el aire la pulverización, compréndese el cambio de color y obscurecimiento de los sulfuros dotados de mayor poder fosforescente, cuando son reducidos á polvo fino y no se tiene cuidado de preservarlos de toda acción oxidante ó sulfurante.

Citaré todavía el hecho de un sulfuro de bario de color blanco, con ligerísimo tono amarillento, activado por el subnitrate de bismuto, muy fosforescente y que fué calentado al rojo sombrío por dos horas en atmósferas inertes de nitrógeno y de anhídrido carbónico, sin que sus propiedades experimentaran las menores alteraciones; este mismo cuerpo, sometido á iguales operaciones, pero en atmósferas de ácido sulfhídrico ó de vapor de azufre, al cabo de media hora toma color pardo obscuro y en absoluto pierde la fosforescencia, siendo imposible hacérsela recobrar. Tengo esto como prueba de que el exceso de temperatura, ó el prolongar mucho sus acciones, destruyen la luminescencia que al cabo el calor había provocado, porque causan la formación de un sulfuro, negro ú obscuro, del metal contenido en la materia activa.

Señalando en mi primer trabajo publicado acerca del particular, que data del mes de Mayo de 1897, la necesidad de un comienzo de oxidación para que la fosforescencia se produzca, indicaba ya su condición de fenómeno químico, y cuantos hechos desde entonces he estudiado me confirman en dicha doctrina, á pesar de lo cual, no seré osado á formularla en concreto, ni siquiera estableceré, á manera de base suya, ninguna ley

general ó principio tocante á las relaciones químicas existentes entre el sulfuro disolvente y la materia activa necesaria para la fosforescencia. No sé yo las que tenga la sílice con el sulfuro de calcio y, sin embargo, el que he obtenido, empleándola en proporciones de cinco miligramos, hállase dotado de la mayor luminescencia y es el más excitable de cuantos tengo preparados. Indico el hecho en demostración de que la fosforescencia es en sí misma fenómeno complicado, de orden químico ciertamente; pero cuyas condiciones varían según la naturaleza y composición de los cuerpos que la presentan; por eso no tiene siempre las mismas propiedades. Así en el sulfuro de bario es de tonos amarillos, verde en el de estroncio, violeta en el de calcio y amarilla ó verde en el de zinc, conforme á la procedencia del metal, y este sulfuro de zinc, dotado de intensa fosforescencia verde, es el que presenta los notables fenómenos de la luz negra, que en los otros sulfuros fosforescentes nunca he llegado á advertir.

Hay en la variedad riquísima de los fenómenos observados ciertos enlaces con determinados caracteres de la formación de los cuerpos, y estudiándolos respecto de los sulfuros de estroncio, calcio y bario, acaso se halle explicada la acción del subnitrito de bismuto, usado en calidad de materia activa. Falta datos respecto de la reacción generadora del sulfuro de bismuto y aun de la temperatura á que puede formarse y del calor en ella invertido; el de formación del mismo sulfuro de bario, en estado sólido, ha de ser nuevamente estudiado, que acaso, tratase de una reacción de distinto signo que la originaria de los compuestos análogos de estroncio y de calcio, y bien sería asimismo tratar de inquirir la naturaleza y condiciones de los equilibrios químicos que se establecen al constituirse estas disoluciones sólidas, formadas á elevada temperatura con un sulfuro alcalino terroso y un cuerpo activo de naturaleza metálica, tan singulares que mientras unas veces, y es el caso de los sulfuros de bario coloridos de pardo obscuro, nada los altera la luz, careciendo de toda fosforescencia, en otras turba al momento su manera de ser, produciendo los más intensos fenómenos de luminescencia, teniendo que variar las cantidades de materia activa, cambiando las condiciones de la temperatura, para que los primeros resulten también fosforescentes. En tal sentido, aunque todos contengan bismuto, no son lo mismo el sulfuro de bario, el de estroncio y el de calcio; porque en el primero se halla la materia activa en estado químico diferente que en los

otros dos: hablando con propiedad, al sulfurarse perdió las excelencias de tal materia activa y es sólo un pigmento, difundido con más ó menos homogeneidad en la masa sólida del sulfuro de bario, sirviendo para obscurecerla.

Parece cosa indudable el hecho de formarse el sulfuro de bario fosforescente á temperatura determinada y cuando aún no se ha sulfurado el bismuto que le sirve de materia activa, pasada cuya temperatura, el propio calor, causando otras reacciones químicas, priva de aquella propiedad. Aunque no tan precisos como fuera menester, en cierto respecto dejo ya fijados los límites de semejantes fenómenos y sus relaciones con la composición de las masas sulfuradas.

Acaso son menos resistentes para el fuego aquellas que tienen por base el sulfuro de bario haciendo oficios de disolvente, teniendo entonces esta semejanza con los sulfuros de calcio luminiscentes; pero hay entre los dos hechos una diferencia, y es que estos últimos por excepción aparecen obscurecidos, tiñéndolos el sulfuro de bismuto, y en el primero es general que dicho sulfuro sirva de pigmento. Que así acontece demuéstrole un experimento: en un crisol coloqué 100 gr. de carbonato de bario, añadiéndole las proporciones antes indicadas de azufre, carbonato de sodio, cloruro de sodio y subnitrito de bismuto; puse en otro crisol carbonato de calcio mezclándole iguales cuerpos, y ambos crisoles fueron calentados juntos en el mismo horno, sosteniendo por cinco horas consecutivas la temperatura del rojo muy vivo: ninguna de las masas resultantes era fosforescente; la del sulfuro de calcio, poco compacta, tenía color agrisado toda ella; la del sulfuro de bario, dura y con aspecto de escoria, era en lo exterior de obscuro color pardo, y en la parte interna oscura también y verdosa. Indica el hecho que puede tratarse de dos cosas distintas, es á saber: anulación de la fosforescencia mediante las solas acciones del calor, sin notorias alteraciones químicas, y anulación de la misma fosforescencia por haberse formado sulfuro de bismuto, de color obscuro, que se reparte en la masa y al colorirla priva de la propiedad que de otro modo adquiriría.

Realmente el caso tiene cierta semejanza con las influencias de la oxidación excesiva; y conforme los progresos de ella, partiendo de aquel punto indispensable para el fenómeno y que marca el de la máxima fosforescencia, va disminuyendo la intensidad luminosa hasta hacérsela perder completamente, según

tengo demostrado, así, á medida que el pigmento de sulfuro de bismuto va invadiendo y colorando la masa de sulfuro de bario, su luminescencia decrece, su excitabilidad se aminora y llegan al punto de extinguirse con solo alcanzar á coloraciones amarillas, oscuras ó verdosas. Estas gradaciones obsérvanse sometiendo al calor un sulfuro de bario muy fosforescente y recién obtenido, con tal de haber empleado de materia activa el subnitrate de bismuto, y notando los progresos de las coloraciones, relacionados con la temperatura.

Es aplicable cuanto va dicho á otras substancias activas, constituidas ó formadas por compuestos de metales cuyos sulfuros sean de colores oscuros, y por esta razón se previene que el carbonato de bario usado como primera materia ha de estar exento de hierro; pues teniéndolo, se sulfura cuando el calor llega á cierto grado, y la masa fría resulta colorida y no fosforescente. Algo cambia también su estructura en determinadas condiciones; pero, sobre todo, adquiere dureza y tenacidad, no siendo tan alterable al aire, conforme suelen serlo los más fosforescentes sulfuros de estroncio, calcio y bario; así creyérase que la mezcla del último con el de bismuto contribuye á dotarlo de mayor estabilidad y es algo semejante á un estado de equilibrio definitivo, poco alterable en contacto del aire y poco susceptible de oxidaciones. Indica lo observado cómo no son las mismas las condiciones de formación de todos los sulfuros fosforescentes, necesitándose estudiar particularmente las de cada uno, y se prueba considerando las diferencias entre el modo de adquirir la propiedad estudiada el sulfuro de zinc y el de bario, origen luego de las diferentes propiedades de la luminescencia en el caso de presentar en ambos el mismo color amarillo.

Una cualidad hay que puede calificarse de general, pues sin ella ninguno fosforece; me refiero al color de la masa y se requiere que sea blanco ó agrisado sumamente claro. Á veces este color experimenta alteraciones por influjo de la luz blanca directa sin insolación, y respecto de ello citaré un sulfuro de calcio poco fosforescente, mas cuyo tono blanco tórnase violáceo bien acentuado apenas se expone á la luz del día, recobrando su estado primitivo al cabo de bastante tiempo de permanecer en la sombra. También he observado cambios de color en algunos sulfuros de bario amarillentos, los cuales se obscurecen después de haber sido impresionados por la luz muchas veces

seguidas, coincidiendo el cambio de color con la disminución de la intensidad de la fosforescencia, que llegan á perder cuando aquél pasa al verde y penetra en el interior de la masa, dándole tono uniforme, que poco á poco va obscureciéndose.

(Continuará.)

EXPERIMENTOS DE CÁTEDRA

(En esta sección se dará cuenta de aquellos procedimientos operatorios que, sin enseñar nada nuevo, constituyen una simplificación ó un perfeccionamiento de los experimentos demostrativos efectuados en las cátedras.)

Simplificación de los experimentos con el gas amoníaco seco.

Se pone en el fondo de un matraz de ensayo de cuello largo (l. total 40 cent.), una mezcla íntima de 20 gr. de cal apagada y 10 de sal amoníaco, y se acaba de llenar el matraz hasta la boca con pedacitos de cal viva. Se adapta un tapón de goma agujereado y atravesado por un tubo de vidrio, convenientemente encorvado para que su otro extremo pueda desembocar frente á la abertura inferior de un largo tubo de vidrio (tubo barométrico; l. 100 cent., d. i. 1 cent.) que lleno de mercurio seco se ha puesto previamente invertido sobre una copa con mercurio y sostenido con soporte adecuado.

Calentando suavemente el matraz, se inicia en seguida un desprendimiento rápido y abundante de gas, y, dejando perder las primeras porciones, se le conduce luego bajo el tubo barométrico, que se llena de gas sin sobresaltos.

Retirado el aparato productor, se vierte sobre el mercurio de la copa agua teñida con tintura de tornasol enrojecida, hasta la altura de 3 ó 4 centímetros sobre el mercurio. Elevando el tubo para que su abertura inferior venga á quedar sumergida en el agua, se percibe inmediatamente el descenso del líquido, que llega á llenar completamente el tubo, al propio tiempo que