

en 10 veces su volumen de agua, y el líquido resultante, después de filtrado y bien lavado el residuo, se somete á la electrólisis por espacio de unas 20 horas á una corriente débil, por ejemplo de  $D/100=0,15$  á  $0,20$  amps., por cuyo medio se consigue precipitar el cobre en el cátodo con una pequeña cantidad de plomo y el resto del plomo, con la mayor parte del manganeso, sobre el ánodo, en estado de peróxido. Decantando el electrólito sin interrumpir la corriente y lavando, ó lo que es mejor, por sustitución de vasos, se obtiene un líquido en el que sólo hay zinc y hierro, en el que se seguirá la marcha indicada precipitando el hierro por el amoniaco, etc. La precipitación del hierro por la potasa no es recomendable en manera alguna, pues el óxido férrico en su precipitación arrastra mucho zinc, que es imposible quitarle por medio de lavados.

(Laboratorio de la Escuela de Minas.)

---

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

SEGUNDA PARTE

Á la vista de los resultados obtenidos, que demuestran la facilidad para conseguir á elevada temperatura monosulfuros de bario coloridos de amarillo, verde aceituna y pardo oscuro, podría pensarse en la formación de polisulfuros del mismo cuerpo; pues aisláronse y son compuestos definidos, autorizando semejante conjetura precisamente el no ser fosforescentes, cualidad que sólo poseen los sulfuros alcalinoterrosos de la forma MS, siendo M=Sr—Ba—Ca. Fuera de la combinación monosulfurada BaS, conócense y están bien estudiadas las que representan los persulfuros,  $BaS_3$ , susceptible de dar un hidrato inestable;  $BaS_4 \cdot nH_2O$ , que no se obtiene anhidro, y un pentasulfuro no definido. Para demostrar que ninguno de tales cuerpos es susceptible de formarse en mis experimentos, invocaré la inestabilidad de todos ellos, menos del hidrato  $BaS_4H_2O$ , rojo anaranjado, que no ha podido constituirse donde no hay agua: el trisulfuro, que es anhidro, amorfo, de color amarillo verdoso, que se obscurece fundiéndolo, y al cambiar de estado, cuando la temperatura llega á  $400^\circ$  se descompone, resulta generado

actuando una parte de azufre y dos de monosulfuro de bario anhidro, no pasando la temperatura de  $360^{\circ}$ , y fué siempre bastante más elevada la de mis experimentos, aun en los encaminados á investigar los límites inferiores de la formación de productos fosforescentes.

Debe excluirse, por lo tanto, la idea de la formación de polisulfuros de bario; puesto que no hay condiciones para ella, atribuyendo las coloraciones de los productos conseguidos al sulfuro de bismuto, que desempeña oficios de pigmento en la manera antes indicada, y esto no debido al exceso de azufre, que no lo hubo en mis experimentos, sino al de temperatura ó á la prolongación de sus acciones. Tal es, á mi entender, la explicación plausible del hecho, que marca una característica del sulfuro de bario fosforescente, sirviendo para distinguirlo de sus congéneres, conforme la inalterabilidad por el calor, respecto de la propiedad luminescente, vale para diferenciar el sulfuro de estroncio del sulfuro de calcio.

Juzgo las tres principales características de la fosforescencia: la impresionabilidad que tienen para la luz los cuerpos que la presentan, y tal cualidad mide, en cierto respecto, la mayor ó menor aptitud en las substancias luminescentes; el color, que es por ventura lo que mejor distingue á los sulfuros así llamados, pues es constante y típico de cada uno y en determinada medida independiente de las demás circunstancias y sólo relacionado con la naturaleza de las combinaciones sulfuradas, y la intensidad del fenómeno, variable conforme cambia, sobre todo, la composición de las mezclas fosforescentes y según la temperatura á que hayan sido obtenidas. Sería aventurado, en el momento presente, establecer reglas fijas acerca de estos particulares: cada sulfuro fosforece á su manera y tiene sus propiedades especiales, y en mis experimentos sólo he podido agruparlos atendiendo al metal en ellos contenido y al color de la fosforescencia, y así me fué necesario emprender el estudio de cada especie por series de ejemplares, y aun de tal suerte observé no pocos fenómenos contradictorios, singularmente al indagar las relaciones de orden químico del disolvente sulfurado con la materia activa disuelta, queriendo explicar, mediante ellas, el hecho de que se trata y sus características de impresionabilidad para la luz, color permanente ó constante é intensidad de la fosforescencia.

Ofrece el sulfuro de zinc, tocante á la segunda de las cuali-

dades apuntadas, notables particularidades. Lo hay con fosforescencia verde y fácilmente se encontraba en el comercio, obtenido siguiendo los procedimientos de Sidot, de Henry ó de Verneuil, que lo dan en sumo grado excitable; pero también existe sulfuro de zinc dotado de intensa luminescencia de color amarillo de oro, conseguido empleando los mismos métodos, y aun por algún tiempo sólo había de este último á la venta. Tal diferencia sólo podía ser atribuída á las impurezas del metal, y á lo que parece el arsénico es factor importante en lo que corresponde á la fosforescencia amarilla; así, empleando zinc de procedencia española, que no lo contiene, la luminescencia del sulfuro es verde característica, sea cualquiera el sistema de preparación, con tal de operar siempre á la temperatura del blanco largo tiempo sostenida.

Viniendo á lo particular del sulfuro de bario, indicaré primeramente el modo de proceder respecto de su impresionabilidad para la luz. Creí necesario practicar series de experimentos con sulfuros obtenidos siguiendo los métodos que he ensayado y cuyos resultados tengo publicados, cerciorándome, mediante tanteos, de que cada uno de los cuerpos debía ser fosforescente é impresionable por la luz, dadas las condiciones de su generación, de su estructura y de su composición. Ordenábase cada serie formando una suerte de escala ascendente, partiendo del menos fosforescente hasta el considerado tipo de la luminescencia, en cuanto á la excitabilidad, color é intensidad; con alguna práctica se consigue esto, porque, sobre todo en aquellas mezclas cuya materia activa es de naturaleza metálica y su sulfuro obscuro, señalase el comienzo de la fosforescencia por el tono verdoso de la masa, aumenta cuando aparece el tono amarillo y llega al punto máximo siendo blanca ó ligeramente agrisada.

Trataba de determinar los comienzos de la impresionabilidad del sulfuro de bario, empleando la luz difusa en días clarísimos, apreciando el tiempo mínimo necesario, relacionándolo con los métodos de obtención, seguir sus incrementos, apreciar su permanencia, en el caso de haberla, indagar las causas por que disminuye y hasta desaparece, y reconocer por menudo las variaciones y circunstancias de este primer momento ó primera fase de la luminescencia. Con el fin de prevenir toda extraña influencia que pudiera ser causa de error, los crisoles donde fueron obtenidos los sulfuros de bario fosforescentes, ó donde fueron

calentados para dotarlos de semejante propiedad, dejábalos enfriar, bien tapados, en el horno; llevábalos luego á la cámara obscura, donde los abría y, sin luz, trasladaba parte de su contenido á tubos de vidrio, cerrados por un extremo, cerrando el otro con tapones de corcho, parafinados y muy ajustados, cuidando de que el sulfuro, dividido en fragmentos y nunca pulverizado, llenara los tubos; de esta suerte apenas había oxidación, y la que hubiera era favorable al fenómeno, conforme está demostrado anteriormente. De todas suertes, la preparación de los tubos ha de ser lo más rápida posible, y puede hacerse, sin inconveniente apreciable, con luz roja muy débil.

Una vez dispuestos los tubos en la manera dicha, eran expuestos á la luz marcando el tiempo de treinta en treinta segundos, y pasado cada término llevábanse á la obscuridad para observar el efecto. Á ser impresionados iban nuevos tubos, que jamás lo habían sido, y así sucesivamente eran renovados conforme aumentaba el tiempo que duraba la influencia de la luz; el número de tubos correspondientes á cada método fué siete, y he aquí el por menor de los resultados experimentales:

a) Sulfuro de bario procedente de la reducción del sulfato, conteniendo hasta 2 por 100 de éste, álcalis y 2 miligramos de carbonato manganeso.

	1 agrisado.	2 agrisado.	3 agrisado.	4 agrisado.	5 casi blanco.	6 blanco.	7 blanco.
Tiempo 30''.....	insensible.	insensible.	insensible.	insensible.	incipiente.	sensible.	sensible.
» 1'.....	sensible.	sensible.	sensible.	sensible.	claro.	claro.	claro.
» 1'30''.....	claro.	claro.	claro.	claro.	amarillento.	amarillento.	amarillento.
» 2''.....	amarillento.	amarillento.	amarillento.	amarillento.	poco amarillo	poco amarillo	poco amarillo
» 2'30''.....	poco amarillo	poco amarillo	poco amarillo	poco amarillo	amarillo.	amarillo.	amarillo.
» 3'.....	amarillo.	amarillo.	amarillo.	amarillo.	amarillo intenso.	amarillo intenso.	amarillo intenso.
» 3'30''.....	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.
» 4'.....	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.

Antes de los treinta segundos escogidos como punto de partida, es rarísimo que fosforezca el sulfuro de bario procedente de la reducción del sulfato, y acaso esta insensibilidad para la luz sea motivada por lo elevado de la temperatura á la cual es menester operar, sosteniéndola por largo tiempo. Influye en ello también la proporción de sulfato que, haciendo oficios de materia activa, contenga el sulfuro, y que es indispensable si ha de resultar en mayor ó menor grado fosforescente. Puede asimismo advertirse que en ninguno de los casos examinados es total la impresionabilidad, siguiendo su determinación ciertas gradaciones relacionadas con el tiempo que duran las influencias de la luz, y semejante hecho enlaza la excitabilidad y el color de la luminescencia, cuyo tono é intensidad no llegan tampoco de repente á su máximo en la generalidad de los casos.

b) Sulfuro de bario procedente de las acciones del vapor de azufre sobre el carbonato de bario, operando á la temperatura del rojo vivo.

	1 gris claro.	2 gris claro.	3 gris claro.	4 casi blanco.	5 casi blanco.	6 blanco.	7 blanco.
Tiempo 30'' .. .. .	nada.	nada.	sensible.	más sensible.	claro.	claro.	claro.
» 1' .. .. .	claro.	claro.	claro.	más claro.	amarillento.	amarillento.	amarillento.
» 1' 30'' .. .. .	amarillento.	amarillento.	amarillento.	poco amarillo.	poco amarillo.	poco amarillo.	poco amarillo.
» 2' .. .. .	poco amarillo.	poco amarillo.	poco amarillo.	amarillo.	amarillo.	amarillo.	amarillo.
» 2' 30'' .. .. .	amarillo.	amarillo.	amarillo.	intenso.	intenso.	intenso.	intenso.
» 3' .. .. .	intenso.	intenso.	intenso.	más intenso.	más intenso.	más intenso.	más intenso.
» 3' 30'' .. .. .	más intenso.	más intenso.	más intenso.	íd.	íd.	íd.	íd.
» 4' .. .. .	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.

Nótase mayor sensibilidad para la luz en esta serie de sulfuros fosforescentes, dependiente sin duda del método empleado para generarlos; en cambio, antes de alcanzar el límite máximo, más allá del cual la excitabilidad no recibe aumentos, pasan por mayor número de fases, teniendo en cada una de ellas distinto carácter la luminescencia hasta alcanzar el punto culminante, en el que permanece invariable.

e) Sulfuro de bario obtenido por las acciones del gas sulfúrico seco sobre la barita cáustica  
calentada al rojo vivo.

	1 poco gris.	2 poco gris.	3 casi blanco.	4 casi blanco.	5 blanco.	6 blanco.	7 blanco.
Tiempo 30'' . . . . .	incipiente.	incipiente.	blanquecino.	blanquecino	claro.	claro.	claro.
» 1' . . . . .	blanquecino.	blanquecino.	claro.	claro.	amarillento.	amarillento.	amarillento.
» 1'30'' . . . . .	claro.	claro.	amarillento.	amarillento.	poco amarillo	poco amarillo	poco amarillo
» 2' . . . . .	amarillento.	amarillento.	poco amarillo	poco amarillo	amarillo.	amarillo.	amarillo.
» 2'30'' . . . . .	poco amarillo	poco amarillo	amarillo.	amarillo.	intenso.	intenso.	intenso.
» 3' . . . . .	amarillo.	amarillo.	intenso.	intenso	muy intenso.	muy intenso.	muy intenso.
» 3'30'' . . . . .	intenso.	intenso.	muy intenso.	muy intenso.	íd.	íd.	íd.
» 4' . . . . .	muy intenso.	muy intenso.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.

Crece ya la sensibilidad de los sulfuros en la nueva serie, y al propio tiempo, antes de ser determinada con sus caracteres fijos y peculiares, pasa por mayor número de estados intermedios, presentando cierta riqueza de variantes en ellos.

d) Sulfuro de bario procedente de la descomposición del hiposulfito por el calor, á elevada temperatura, resultando mezclas variadas de sulfuro y sulfato.

	1 gris.	2 gris.	3 gris.	4 gris claro.	5 gris claro.	6 casi blanco.	7 blanco.
Tiempo 30'' .....	nada.	nada.	nada.	nada.	nada.	indicios.	incipiente.
» 1' .....	nada.	nada.	nada.	indicios.	indicios.	incipiente.	claro.
» 1' 30'' .....	indicios.	indicios.	indicios.	incipiente.	incipiente.	claro.	amarillento.
» 2' .....	incipiente.	incipiente.	incipiente.	claro.	claro.	amarillento.	poco amarillo
» 2' 30'' .....	claro.	claro.	claro.	amarillento.	amarillento.	poco amarillo	amarillo.
» 3' .....	amarillento.	amarillento.	amarillento.	poco amarillo	poco amarillo	amarillo.	id.
» 3' 30'' .....	poco amarillo	poco amarillo	poco amarillo	amarillo.	amarillo.	id.	id.
» 4' .....	amarillo.	amarillo.	amarillo.	id.	id.	id.	id.



e) Sulfuro de bario obtenido descomponiendo el sulfito á temperatura elevada y resultando mezclas variadas de sulfuro y sulfato.

	1 gris.	2 gris claro.	3 gris claro.	4 gris claro.	5 blanco.	6 blanco.	7 blanco.
Tiempo 30'' .....	nada.	nada.	nada.	indicios.	incipiente.	incipiente.	incipiente.
» 1' .....	nada.	nada.	nada.	incipiente.	claro.	claro.	claro.
» 1'30'' .....	incipiente.	incipiente.	incipiente.	claro.	amarillento.	amarillento.	amarillento.
» 2' .....	claro.	claro.	claro.	amarillento.	poco amarillo	poco amarillo	poco amarillo
» 2'30' .....	amarillento.	amarillento.	amarillento.	poco amarillo	amarillo.	amarillo.	amarillo.
» 3' .....	poco amarillo	poco amarillo	poco amarillo	amarillo.	id.	id.	id.
» 3'30'' .....	amarillo.	amarillo.	amarillo.	id.	id.	id.	id.
» 4' .....	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.

Conforme se advierte, las diferencias de las dos series son bien leves, como que se ha operado con mezclas constituidas, al cabo, de manera muy semejante.

D) Sulfuro de bario originado mediante las acciones del azufre sobre el carbonato impuro, pero sin hierro,  
 á elevada temperatura.

	1 agrisado.	2 agrisado.	3 poco gris.	4 poco gris.	5 blanco.	6 blanco.	7 blanco.
Tiempo 30'... ..	claro.	claro.	amarillento.	amarillento.	amarillo.	amarillo.	amarillo.
» 1'... ..	amarillento.	amarillento.	amarillo.	amarillo.	intenso.	intenso.	intenso.
» 1'30''... ..	amarillo.	amarillo.	intenso.	intenso.	más intenso.	más intenso.	más intenso.
» 2'... ..	intenso.	intenso.	más intenso.	más intenso.	muy intenso.	muy intenso.	muy intenso.
» 2'30''... ..	más intenso.	más intenso.	muy intenso.	muy intenso.	dorado.	dorado.	dorado.
» 3'... ..	muy intenso.	muy intenso.	id.	dorado.	id.	id.	id.
» 3'30''... ..	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.
» 4'... ..	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.

Empleando este procedimiento, con sólo impurificar el carbonato, añadiendo carbonato y cloruro de sodio y de materia activa la sílice, es como obtuve los sulfuros más impresionables.

g) Sulfuro de bario preparado aplicando el método que Mr. Verneuil ha empleado para obtener el sulfuro de calcio muy fosforescente.

Tiempo	1 verdoso.	2 verdoso.	3 amarillento.	4 amarillento.	5 amarillento.	6 agrisado.	7 blanco.
» 30'' . . . . .	nada.	nada.	incipiente.	incipiente	claro.	amarillento.	amarillo.
» 1' . . . . .	nada.	nada.	claro.	amarillento.	amarillo.	amarillo.	intenso.
» 1' 30'' . . . . .	incipiente.	incipiente.	amarillento.	amarillo.	intenso.	intenso.	más intenso.
» 2' . . . . .	claro.	claro.	amarillo.	intenso.	más intenso.	más intenso.	muy intenso.
» 2' 30'' . . . . .	amarillo.	amarillo.	intenso.	muy intenso.	muy intenso.	muy intenso.	dorado.
» 3' . . . . .	id.	id.	id.	muy intenso.	id.	dorado.	id.
» 3' 30'' . . . . .	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.
» 4' . . . . .	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.

Fué punto de partida el sulfuro colorido de verde que primero ha sido impresionado por la luz, á pesar de contener sulfuro de bismuto, y la escala sigue por los tonos verdosos más claros, pasando á los amarillos, nunca oscuros, y por los agrisados, hasta el blanco.

Obsérvase en general menos excitabilidad que en el método anterior; los sulfuros presentan cierta inercia y requieren ser expuestos á la luz durante mayor tiempo para ver en ellos los primeros indicios de luminiscencia; la intensidad de ella aumenta con bastante rapidez, deteniéndose en los coloridos en limite no muy apartado del comienzo del fenómeno; en los más claros este limite encuéntrase más alejado, deteniéndose en el tono amarillo muy intenso, y en los blancos llega al máximo determinado por la brillante y característica fosforescencia de color amarillo de oro. Es decir, que se producen los mismos fenómenos, cambiando sólo las condiciones del tiempo y de la luminiscencia, pudiendo ser caracterizados por semejantes variantes y transformaciones.

h) Sulfuro de bario obtenido modificando el método de Verneuil y empleando como materias activas el subnitrate de bismuto, el carbonato manganeso y el óxido de uranio.

	1 verdoso.	2 verdoso.	3 amarillento.	4 amarillento.	5 agrisado.	6 agrisado.	7 blanco.
Tiempo 30''.....	inerte.	inerte.	incipiente.	incipiente.	claro.	claro.	amarillento.
» 1'.....	inerte.	inerte.	claro.	claro.	amarillento.	amarillento.	amarillo.
» 1' 30''.....	incipiente.	incipiente.	amarillento.	amarillento.	amarillo.	amarillo.	intenso.
» 2'.....	claro.	claro.	amarillo.	amarillo.	intenso.	intenso.	más intenso
» 2' 30''.....	amarillo.	amarillo.	intenso.	intenso.	más intenso.	más intenso.	dorado.
» 3'.....	intenso.	intenso.	muy intenso.	muy intenso.	dorado.	dorado.	íd.
» 3' 30''.....	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.
» 4'.....	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.	íd.

Presenta esta última serie hechos muy relacionados con los anteriores y en ella el mecanismo de la excitabilidad sigue análogas fases, notándose que el desarrollo del fenómeno es más rápido, alcanzando pronto su máximo en los sulfuros en que la materia activa no se ha sulfurado ni los tiñe de colores amarillentos, verdosos y pardos, haciendo en su masa oficios de pigmento. Y es de notar que los procedimientos por los cuales se consiguen los más impresionables sulfuros de estroncio fosforescentes no los dan de bario tan susceptibles en las mismas condiciones.

He de hacer algunas observaciones respecto de los datos experimentales que dejo consignados. En su conjunto sólo están comprendidos los sulfuros que pueden formar series atendiendo á su impresionabilidad para la luz, partiendo del tiempo mínimo de 30'' de exposición á la luz difusa, é importa indicar que he preparado otros mucho más sensibles, y en tal grado excitables, que instantáneamente se tornan fosforescentes, adquiriendo la intensidad máxima con el color amarillo de oro, á veces en solo 15''. Nunca son verdosos, algunos de ellos resultan amarillentos, los menos blancos, y por punto general son blanco agrisados claros; presentan marcada estructura granujienta, aspereza al tacto y cierta dureza; alterables al aire, en particular estando húmedo, la oxidación tarda, no obstante, en penetrarlos y consérvanse años y años sin disminución sensible de la propiedad luniscente, y varios de ellos preparados en 1896 lucen ahora como si estuviesen recién salidos de los crisoles; proceden de tres métodos, á saber: acción del azufre sobre el carbonato de bario, añadiendo sílice y ácido arsenioso en la proporción de 0,<sup>gr</sup>003 de cada cuerpo por cada 100 gr. de carbonato de bario; procedimiento Verneuil, empleando sólo 0,<sup>gr</sup>001 de subnitrate de bismuto, y método que he usado para el sulfuro de estroncio, empleando también 0,<sup>gr</sup>001 del propio subnitrate, de carbonato de manganeso ó de óxido amarillo de uranio y cuidando de operar, en todos los casos, á la temperatura del rojo vivo, sosteniéndolo por cuatro horas, y bien pueden considerarse como tipos de la fosforescencia del sulfuro de bario las disoluciones sólidas obtenidas en semejantes condiciones, las más favorables para el caso.

Constituyen tales cuerpos, en cuanto á su luminosidad y modo de ser impresionados, excepciones singulares, á las que he consagrado detenido estudio experimental, porque marcan el momento álgido de la intensidad de un carácter especialísimo y peculiar de los monosulfuros de bario, estroncio y calcio y del sulfuro de zinc: se trata al cabo de materias extremadamente sensibles á la luz; en un instante se impresionan, fosforecen luego, á veces en la sombra, sin llevarlas á la obscuridad, y dejadas en ella durante bastantes horas, en ocasiones hasta ocho, brillan con color amarillento y tardan mucho en perder la fosforescencia, quedando, por ventura, todavía más excitables.

Resulta de los experimentos relatados que, sea cualquiera el método de obtención, en cuantos he practicado conseguí mate-

rias fosforescentes: partiendo del tiempo mínimo de 30'' se puede medir cuando comienza á ser impresionada cada una de ellas, los incrementos de su excitabilidad, hasta alcanzar la intensidad máxima de la luminescencia, permaneciendo luego estacionada, según los procedimientos generadores de los sulfuros y en relación con la naturaleza y cantidad de la materia activa empleada.

Al estudiar el mecanismo de la fosforescencia en el sulfuro de bario, he observado una serie de fenómenos cuya investigación me ha entretenido por largo tiempo y se refieren á los aumentos de sensibilidad, permanencia de ella y disminución, hasta extinguirse por entero, resultando inerte la masa sulfurada. Muchas veces acontece que un sulfuro de bario impresionable en cierto tiempo, al cabo de serlo en varias ocasiones repetidas, se impresiona exponiéndolo bastante menos tiempo á las acciones de la luz, los aumentos de excitabilidad se acentúan, llegando al punto máximo, en el cual permanece sin experimentar ya nuevas variaciones ni mayores incrementos. Este mismo sulfuro, dejado fuera de la luz directa y conservado en lugar sombrío durante algunos meses, tórnase inerte ó perezoso; de modo que sólo lo excita la luz prolongando sus acciones más tiempo del necesario cuando estaba recientemente preparado y me ha sucedido hallar completamente insensibles sulfuros de bario que eran excitables en sumo grado, al cabo de dos años de no haber experimentado con ellos. Cuando no es llegado tal extremo, pueden recobrar los sulfuros sus primitivas cualidades por la influencia del aire y sometiéndolos repetidas veces á la de la luz sin insolación, y con esto indico ya que los hechos apuntados son debidos, en parte, á la oxidación de los sulfuros; y digo en parte, porque es menester tener en cuenta el influjo de otras causas que me permito llamar *carga residual* y *autoexcitación*, y son fenómenos de gran importancia tocante á la fosforescencia, los cuales he investigado en el sulfuro de bario; en los de estroncio y calcio también los he estudiado, pero en el de zinc no he llegado á determinarlos, pues su luminescencia es de otra manera y sus propiedades son también muy distintas.

Desde mis primitivos trabajos acerca del sulfuro de estroncio, tengo demostrada la necesidad de un principio ó comienzo de oxidación para que la fosforescencia se produzca, y es buena práctica que recién preparados los sulfuros experimenten breve tiempo la influencia del aire. Varios hechos confirman el prime-

ro observado: el sulfuro de bario, procedente de la reducción del sulfato, sólo es fosforescente cuando contiene cierta cantidad, variable, de este último cuerpo, que sirve entonces de materia activa; el propio sulfuro de bario, resultante de la descomposición del sulfito ó del hiposulfito, sólo fosforece si tiene la necesaria proporción de sulfato, y para que la adquiera se calienta por poco tiempo en contacto del aire; diferentes veces me ha ocurrido preparar sulfuros que no eran luminescentes sino después de haber permanecido oxidándose en contacto del aire; pero es necesario que la dicha oxidación se detenga pronto, no pasando del necesario límite, que siendo profunda resultan productos enteramente desprovistos de fosforescencia y es imposible hacérsela adquirir. Considerando un poco estos fenómenos, que diputo fundamentales, y parando mientes en las tendencias á la oxidación que manifiestan los sulfuros de metales alcalinos terrosos y aun algo el de zinc, estando húmedo el oxidante, traté de averiguar la dependencia de la excitabilidad respecto de las oxidaciones parciales, y con tal objeto he practicado numerosos experimentos, de los cuales daré sucinta cuenta.

Muy sencillo era el procedimiento operatorio. En frascos de vidrio ordinario, de boca ancha y tapón esmerilado, y cuya capacidad era de 250 cm<sup>3</sup>, colocaba 100 gramos de sulfuro de bario recién preparado; el gas que había en los frascos era unas veces aire seco, otras húmedo ó nitrógeno puro y bien desecado, estándolo asimismo el interior de los frascos antes de poner en ellos las masas sólidas fosforescentes. De esta manera era dable comparar los resultados y determinar claramente las influencias de las progresivas oxidaciones. Sometíanse los sulfuros durante un minuto á las acciones de la luz, retirábanse á la obscuridad, veíase el efecto de la luminescencia y en la obscuridad se dejaban por veinticuatro horas, repitiendo hasta siete veces el experimento, en las mismas condiciones, con cada uno de los sulfuros de bario encerrados en los frascos.

Fueron elegidos sulfuros dotados de cierta excitabilidad, pero no los más susceptibles, y se concedió la preferencia á los provistos de dureza relativa y aspecto escoriforme, porque la práctica me ha demostrado ser los que con mayor lentitud se oxidan. En esta forma he estudiado, con algunos pormenores, el mecanismo de aquella oxidación progresiva, cuyas influencias reconocí bien pronto cuando por ella he visto aumentar la fosforescencia de sulfuro de bario que sólo tenía la incipiente y

aun adquirirla varios que al salir obtenidos de los crisoles carecían, completamente de semejante excelencia.

a. *Atmósfera de aire seco: sulfuro de bario bastante excitable: fosforescencia amarilla.*

1<sup>er</sup> *Experimento. con un minuto de luz: punto de partida, color amarillo.*

2.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: color amarillo intenso.*

3<sup>er</sup> *Experimento, con un minuto de luz: color amarillo muy intenso.*

4.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: aumento de intensidad de la fosforescencia.*

5.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: mayor intensidad del color amarillo.*

6.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: intensidad máxima, color amarillo de oro.*

7.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: permanece la fosforescencia intensa.*

En este caso, á los seis días de estudiar las acciones oxidantes, se consigue llegar al máximo y asegurar su permanencia con notable aumento de la sensibilidad, porque si al comienzo era menester un minuto de exposición á la luz, al término de la serie bastan treinta segundos y aun menos para alcanzar el mayor efecto. Procedía el sulfuro del ensayo anterior de la descomposición del carbonato de bario por el azufre á elevada temperatura, siendo materia activa el carbonato manganoso (0,<sup>gr</sup> 002); recién obtenida la masa fosforescente no contenía cantidades apreciables de sulfuro de bario; al terminar los experimentos las proporciones de este cuerpo llegaban á 0,<sup>gr</sup> 0011, apenas notábase olor sulfhídrico; pero las oxidaciones pasaban de la superficie y parte del sulfuro se había pulverizado, siendo de ellas indicio seguro; la masa conservaba su aspecto escoriforme y todavía lo tiene, al cabo de algunos años, sin haber perdido ni el grado de excitabilidad, ni la intensa luminescencia, adquiridas conforme queda dicho.

Mientras unos frascos, conteniendo los sulfuros así tratados, se destinaron á formar colecciones, otros fueron destapados y renovado su aire interior con otro también seco, repitiendo muchas veces la operación en días consecutivos. Poco á poco la masa sólida oxidábase y con ello disminuía la intensidad de la fosforescencia, aminorando, al propio tiempo, la sensibilidad para la luz, y una y otra propiedad perdíalas enteramente al



cabo de algunos meses, cuando ya era excesiva la cantidad de sulfato de bario producido, no siendo posible determinar límites por lo variado é irregular del fenómeno, que depende, en gran parte, del grado de contacto de la materia fosforescente con el aire confinado en el frasco. Dejándola al aire libre, el fenómeno se acelera notablemente y sus alteraciones son rápidas, perdiendo muy pronto la cualidad de ser luminescente.

β. *Atmósfera de aire húmedo: sulfuro de bario como en la serie anterior.*

- 1.<sup>er</sup> *Experimento, con un minuto de luz: punto de partida, color amarillo.*
- 2.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: color amarillo intenso.*
- 3.<sup>er</sup> *Experimento, con un minuto de luz: aumento de intensidad y color.*
- 4.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: intensidad máxima, color dorado.*
- 5.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: permanencia del máximo.*
- 6.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: notable decrecimiento.*
- 7.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: apenas es sensible.*

Altérase con facilidad el sulfuro de bario fosforescente por las acciones del aire húmedo; primero aumenta con rapidez la intensidad de la luminescencia y de camino vuélvese bastante más sensible y excitable en mayor grado, al punto de necesitarse sólo quince ó veinte segundos de exposición á la luz difusa para que brille en la obscuridad con luz amarilla intensa: luego de permanecer algún tiempo en el límite máximo, como la oxidación aumenta, viene el decrecimiento en un descenso notable, llegando á la inercia completa muy en breve, en particular si se renueva á diario la atmósfera interior de los frascos con aire húmedo. En estos casos las proporciones variables de sulfuro de bario formado son ya considerables.

γ *Atmósfera inerte de nitrógeno seco: sulfuro de bario como en las series anteriores.*

- 1.<sup>er</sup> *Experimento, con un minuto de luz: color amarillo, punto de partida.*
- 2.<sup>o</sup> *Experimento, con un minuto de luz: ligero aumento de intensidad.*
- 3.<sup>er</sup> *Experimento, con un minuto de luz: aumento sensible, color amarillo puro.*

- 4.º *Experimento, con un minuto de luz: mayor aumento, color intenso.*
- 5.º *Experimento, con un minuto de luz: intensidad máxima, color amarillo.*
- 6.º *Experimento, con un minuto de luz: permanencia del máximo.*
- 7.º *Experimento, con un minuto de luz: no se ha notado variación.*

Ha de tenerse en cuenta que el sulfuro de bario ensayado sólo contenía, lo mismo al comienzo que al término de los experimentos, trazas de sulfato y que después del último ni la intensidad de la fosforescencia, ni la sensibilidad para la luz que, al igual de los casos anteriores, recibiera aumentos, alterábanse de repente; pues su disminución era cuestión de bastantes meses, no llegando á anularse por completo ni siquiera al cabo de algunos años; mas entiéndase que jamás es reductible al estado de pura inercia un sulfuro de bario fosforescente, sea el que quiera, con tal de conservarlo en una atmósfera seca inerte ó muy poco oxidante, siendo limitada. Ensayando un sulfuro de bario cuyas materias activas eran el subnitrito de bismuto, el óxido amarillo de uranio y el ácido silícico, obtuve iguales resultados en atmósferas de nitrógeno seco. Cambiándolas con el aire seco ó húmedo, ocurrían los fenómenos de las series anteriores, motivados por la oxidación progresiva de las masas fosforescentes, algo más rápidas cuando las substancias activas son compuestos de naturaleza metálica, alterables de suyo, más ó menos, en presencia del aire, siendo muy prolongado el contacto. Interviniendo el calor, desde la temperatura de 20° á la de 360°, se observa que la oxidación va con mayor velocidad en las atmósferas limitadas de aire húmedo, y desde los 250° ya la fosforescencia decrece; en las de aire seco y en las inertes de nitrógeno, nóntanse aumentos de intensidad, y en las últimas todos los sulfuros de bario hácense en sumo grado excitables luego de haber sido calentados durante 15' á la temperatura de los dichos 360°.

Quedaba por esclarecer un punto importante tocante á los cambios de intensidad y de sensibilidad de la luminiscencia del sulfuro de bario: era menester experimentar en atmósferas enrarecidas, á la temperatura ordinaria é interviniendo el calor, alcanzando la temperatura correspondiente al rojo sombrío. En tubos de vidrio resistente al fuego poníase sulfuro de bario fos-

fosforescente, cien gramos en cada uno, y hacíase pasar una corriente lenta de aire ó de nitrógeno, ambos secos, y cuando se llenaban los respectivos tubos, cerrábase uno de sus extremos á la lámpara, y por el otro, apelando á la trompa, se hacía el vacío hasta que la presión interior era de un milímetro de mercurio, procediendo á cerrar del modo mejor posible; entonces los tubos así preparados eran sometidos á las acciones de la luz, operando como en los casos anteriores, y lo mismo tratándose del aire seco que del nitrógeno, ambos enrarecidos, constantemente observé aumentos en la intensidad de la fosforescencia y en la excitabilidad de los sulfuros, aunque nunca tan considerables como en los casos de directa é incompleta oxidación, que si es profunda, conforme acontece si se pulverizan y tienen al aire aquellos cuerpos, pierden su fosforescencia.

Si se calientan gradualmente los tubos cerrados conteniendo las materias luminescentes en atmósferas muy enrarecidas y se tienen cosa de 30' á la temperatura correspondiente al rojo incipiente, y llévanse á la luz directa antes del completo enfriamiento, obsérvanse notables incrementos en la intensidad de la fosforescencia y hácese los cuerpos en sumo grado excitables respecto de los rayos luminosos; al enfriarse pierden algo, pero de todas suertes las cualidades estudiadas aparecen con notable aumento respecto de como eran en el comienzo de los experimentos. Un fenómeno singular acaecía si á los diez gramos de sulfuro de bario que en cada uno empleaba añadía 0,01 gr. de anhídrido arsenioso, haciendo el vacío y calentando después de la manera dicha; en este caso, si el tubo todavía caliente recibía un solo momento la luz directa, sin insolación, adquiría la más espléndida fosforescencia del color amarillo del oro su contenido, conservándola largo tiempo en la obscuridad y adquiriendo para los experimentos sucesivos la excitabilidad máxima, que me ha permitido estudiar muchas particularidades de la fosforescencia.

Recordaré ahora, pues viene de propósito, el hecho ya apuntado de que la sensibilidad para la luz de los sulfuros de bario fosforescentes crece, á lo menos hasta cierto límite, con la repetición de las excitaciones, como en los casos de las atmósferas inertes y las muy enrarecidas, haciéndose perezosos y menos excitables cuando están largo tiempo sin experimentar las acciones de la luz. De estos hechos induzco que, aparte de las innegables influencias de la oxidación, debe haber otras, y á investigarlas

me he dedicado largo tiempo, empleando para su estudio más de un centenar de ejemplares de sulfuro de bario.

Téngase presente que para obtenerlos, ó bien se prolongan algunas horas las acciones de la temperatura correspondiente al rojo vivo, ó bien se apela al blanco, sostenido durante mucho menos tiempo; entre los resultados de ambos métodos hay una diferencia digna de ser notada. He llevado á la cámara obscura, desde el horno ya frío, crisoles con sulfuros de bario; allí los destapé y cuando habían estado sometidos al rojo vivo no presentaban el menor indicio de fosforescencia; en cambio, si habían experimentado el blanco, ofrecían trazas bien marcadas de luminescencia; salían ya impresionados del horno en este caso y no en el anterior, porque los rayos rojos son los menos adecuados para producir el fenómeno objeto de mis indagaciones. Otro hecho citaré ahora de cierto interés: en la obscuridad, y sacándolos directamente de los crisoles, coloqué en sus frascos respectivos quince sulfuros de bario, cinco de ellos fueron conservados en el lugar obscuro, por entero privados de luz; otros cinco fueron impresionados durante diez días tres veces cada uno por tres minutos, privándolos en seguida de las influencias de la luz, y los mismos diez días las recibieron directas los cinco restantes; pasado este término, fueron guardados con sus compañeros, completamente á obscuras durante tres días. Al cabo de ellos, ninguno de los quince sulfuros fosforescía; los cinco primeros, que no habían sufrido las influencias de la luz, continuaban inertes; agitando mucho los cinco de la segunda serie, percibíase débil luminosidad amarillenta, y era manifiesta en los de la tercera con sólo mover un poco los frascos; advirtiéndose que para el buen resultado de los experimentos es menester operar con cantidades de 200 gramos y aún mayores.

Indican los hechos, con toda minuciosidad observados, que una vez recibida la impresión de la luz, adquiriendo por ella la cualidad de fosforescer en la obscuridad, el sulfuro de bario no emite ó desprende cuanta energía ha recibido; de ella quédale algo, conforme queda el magnetismo remanente ó el residuo de carga en ciertos condensadores de electricidad. Esta *carga residual* en la fosforescencia es la que se acumula para los aumentos de sensibilidad y de intensidad luminosas en los casos en que la oxidación es prácticamente nula, uniéndose sus efectos á los de las acciones químicas ó de cualquiera otra índole que pudiera haber entre el disolvente sulfurado y la materia

activa disuelta, y semejante carga es á modo de huella ó señal de las influencias de la luz, adquiriendo por ello mayores aptitudes para recibirlas y en forma de luz devolverlas, cuando á las mismas es de nuevo sometida la masa constituida por el sulfuro de bario impurificado en las formas dichas, tratando de los diferentes medios empleados para obtenerlo.

Produce acaso la luz en los sulfuros fosforescentes—y en muchos de ellos puede asegurarse que así acontece—ciertas acciones químicas limitadas y reversibles: se parte de un estado inicial de equilibrio, la reacción directa es rápida y alcanza pronto su límite; es la impresión ó excitación que el sulfuro recibe; luego, en la obscuridad, llévase á cabo la reacción inversa, de la que es la fosforescencia fenómeno concomitante; pero la velocidad es menor cuando está próximo el retorno al estado inicial de equilibrio, y en semejante hipótesis tal sería el origen de esta *carga residuo*. Quedaría todo el fenómeno de la luminiscencia, con su riquísima variedad, reducido, en suma, á perturbaciones, á lo que parece de orden químico, de una disolución sólida. Con las mayores reservas presento semejante conjetura, en cuyo apoyo invoco los hechos observados en mis experimentos, sobre todo los del incremento de la excitabilidad y de la intensidad de la fosforescencia fuera de toda oxidación, porque demuestran que el restablecimiento del equilibrio perturbado sólo se consigue al cabo de tiempo y restando algo de la propia energía, que queda como añadida á la masa fosforescente para facilitar la producción del fenómeno, haciendo más alterable el equilibrio ya restablecido.

Otro hecho particular tengo observado en la fosforescencia del sulfuro de bario y de sus congéneres los de calcio y estroncio. No es preciso que toda la masa reciba la impresión de la luz por más ó menos tiempo, para que brille luego completamente en la obscuridad; basta que una porción de ella experimente las acciones luminosas, pues desde los puntos impresionados la excitación se trasmite por zonas ó capas, penetra bien pronto toda la masa sólida y hácela de esta manera fosforescente. Á tal fenómeno he dado el nombre de *autoexcitación*, y puede ser observado cuando se coloca horizontalmente un frasco que contenga sulfuro de bario, de modo que sólo reciba luz la parte de la masa que no esté en contacto con el vidrio; experimentando con un sulfuro poco excitable y llevándolo á la obscuridad al cabo de tres minutos, se ve cómo es fosforescente

aquella parte del cuerpo opuesta á la que ha recibido las influencias directas de la luz, que fueron penetrándolo á partir de la superficie impresionada. Cuando la excitación no ha sido suficiente, la fosforescencia sólo reside en el exterior, y moviendo en la obscuridad los sulfuros, vese cómo se mezclan á las porciones luminosas las que permanecen oscuras ó inertes; pero en el caso de haber estado á la luz el tiempo bastante, menos de cinco minutos para los más perezosos, toda la masa sulfurada es fosforescente, por lo general con uniformidad de color y de intensidad, pues á toda ella alcanzan las influencias luminosas excitadoras; siendo de advertir que no deben ser de los más excitables los sulfuros empleados para el experimento, que en ellos la trasmisión de que hablo es instantánea y no puede ser apreciada en la forma dicha.

Partiendo del fenómeno apuntado en su mayor sencillez, traté de estudiarlo é investigarlo de modo conveniente, á cuyo fin era menester que sólo una parte de los sulfuros de bario sometidos á los experimentos, y elegida á voluntad, fuera impresionada ó recibiese las excitaciones de la luz, permaneciendo en la obscuridad el resto de la masa del cuerpo, llevándolo luego á la cámara oscura, y observar el efecto, operando, por de contado, con sulfuros de bario que jamás hubieran sido impresionados, previniendo así las contingencias del residuo de carga y sus influencias, colocándome en las condiciones experimentales requeridas y más á propósito.

Destapé en la obscuridad cinco crisoles y su contenido púselo en frascos de vidrio de boca ancha y tapón esmerilado, de tal cabida que el volumen de 150 gramos de cada uno de los sulfuros de bario casi los llenaba; los frascos dichos eran metidos en fundas ó estuches de cartulina negra mate que los envolvían completamente, tenían forma cilíndrica y cubrían sus dos bases tapaderas negras, ajustándose mucho toda la funda al frasco. En el sentido de una de las generatrices del cilindro de cartulina se practicó una abertura, para que dejase visible una porción del vidrio y fuera el punto destinado á recibir la impresión de la luz; la abertura, rectangular, era de  $0,^m05 \times 0,^m005$ : sometido el sistema á los rayos luminosos por 4', llevado á la obscuridad y separada la funda negra, apareció fosforescente toda la masa del sulfuro, y agitándola no se advirtieron fragmentos ó porciones inertes; en otro experimento la abertura fué circular de  $0^m,01$  de diámetro y se observaron los mismos efectos, sólo

que en ambos casos es necesario prolongar las acciones excitadoras de la luz. Haciendo dos aberturas simétricas en el sentido de dos generatrices opuestas del cilindro, si se tapa una de ellas con papel negro fuerte y la otra libre recibe impresiones luminosas, llevando el frasco á la obscuridad y quitando allí el papel, ambas aberturas aparecen fosforescentes y el efecto es como si la luz pasara de una á otra atravesando la masa sólida; y es que, suponiéndola dividida en capas, la que primero y directamente se excita sirve á su vez para excitar la inmediata y así sucesivamente las demás, de suerte que á la manera de los movimientos oscilatorios, en tal forma se trasmite y propaga la fosforescencia, á lo que parece, atendiendo al fenómeno de la *autoexcitación*, cuyas formas he cambiado repetidas veces, logrando efectos análogos, siempre que lo eran las condiciones experimentales.

Todavía citaré otro hecho: saqué entera de un crisol, en la obscuridad, la masa de sulfuro de bario que contenía; entera fué excitada por la luz en 4'; vuelta á la obscuridad, la superficie externa brillaba con intensa fosforescencia amarilla; de un golpe rompí aquella masa y sus fragmentos eran fosforescentes; las acciones excitadoras de la luz habían penetrado en el interior de ella. Después la pulvericé; poco á poco perdió la luminescencia y se volvió masa inerte, muy rica en sulfato de bario.

Considero la característica más constante en la fosforescencia del sulfuro de bario el color de la luz emitida, en cuantos he preparado amarilla, variando y cambiando sólo el matiz y la intensidad, no ya de un sulfuro á otro, sino en el mismo sulfuro, someténdolo á determinadas pruebas. Ni las mezclas con otros sulfuros, ni la diversidad de materias activas ensayadas en los numerosos experimentos realizados, ni aun la distinta manera de emplear la temperatura, relacionándola con los procedimientos de obtención, fueron partes para cambiar el color amarillo de la fosforescencia del sulfuro de bario, y por eso digo que su constancia es, quizá, el carácter que mejor la determina; pues ni siquiera en el caso de mezclar á los cuerpos destinados á reaccionar (carbonato de bario, carbonato de sodio, cloruro de sodio y azufre) sulfuro de antimonio anaranjado, obtenido por vía húmeda y luego muy bien desecado, logré nunca otra luminescencia que no fuera del dicho color amarillo.

No obstante, son frecuentes los cambios de matiz y las variaciones de intensidad de las coloraciones, dependientes de mu-

chas circunstancias. He tomado como punto de partida un sulfuro que presenta una luminescencia media y lo sometí á graduales influencias de la luz directa, sin insolación; al cabo del primer minuto ya estaba impresionado y en la obscuridad fosforecía con luz amarillenta débil; repitiendo la exposición luminosa, el tono amarillo se iba acentuando, hacíase de matices más puros y al término de cuatro minutos se alcanzaba el límite superior, con un matiz dorado brillante intenso, que va degradando por tonos, á cada punto más claros, hasta la extinción de la fosforescencia. En otros sulfuros, los dotados de mayor impresionabilidad, esta serie es recorrida con tal rapidez que no son advertidos sus términos, y siendo la excitación instantánea, lo es también la aparición del color amarillo más fuerte y más acentuado. Ocurre lo propio con el sulfuro de calcio, y conforme obtuve algunos que presentan bien marcadas las fases de la coloración, desde el blanco violáceo hasta el violeta oscuro, he conseguido otros, hasta con luces artificiales impresionables, dando de buenas á primeras la más intensa fosforescencia del más acentuado color violeta; por donde se advierte cómo el fenómeno está relacionado, de modo directo, con la capacidad para recibir las impresiones de la luz. Y así, á la mayor excitabilidad corresponde la máxima intensidad del color de la fosforescencia.

Resultando el hecho en la forma indicada, era menester estudiar las maneras de sus variantes y las causas de ellas, porque pueden acaecer mediante alteraciones en la composición química de un mismo sulfuro, en cuyo sentido ofrecen los cambios del matiz amarillo, tratándose de los de bario, hechos interesantes, conforme se advierte examinando las series de experimentos relativos á su impresionabilidad y á la intensidad de la luminescencia. Mas quizá ningún otro de sus caracteres se liga tan estrechamente con los procedimientos de obtención y el modo de estar constituidas las disoluciones sólidas objeto de mis estudios é investigaciones.

Jamás es de matices oscuros, ni llega á la intensidad de otros, la fosforescencia amarilla del sulfuro de bario resultante de la reducción del sulfato por el carbón; el matiz es claro de continuo é invariable, ni siquiera apelando á moderadas y regulares oxidaciones; y es singular que así suceda, porque de ordinario el color de la fosforescencia adquiere matices oscuros, hasta llegar al amarillo de oro, conforme la masa se oxida en



cierta medida y pasada viene la extinción completa y ya no recobra la luminescencia. También dominan los matices claros en la fosforescencia de los productos de la acción del vapor de azufre sobre el carbonato de bario, del gas sulfhídrico seco con la barita cáustica y de la descomposición del hiposulfito ó del sulfito de bario, llegando sólo en ciertos casos á adquirir intensidades notables. Para explicar debidamente el fenómeno ha de tenerse presente que en todos los sulfuros de bario de las procedencias indicadas hace oficios de materia activa el sulfato de bario, producido al ser generado el disolvente, y que las masas fosforescentes resultantes son las más resistentes para la oxidación y ésta influye directamente, conforme se verá, en los matices y variantes del color, contribuyendo á obscurecerlo; en ciertos ejemplares es tan claro que al principio de los experimentos parece blanco y sólo se determina después de haber reiterado las acciones excitadoras de la luz, llegando al límite y no recibiendo, de haberlo alcanzado, nuevos incrementos. Sólo por excepción, en contadas ocasiones, el color amarillo claro de la fosforescencia de estos sulfuros de bario presenta muy débil tonalidad verdosa, debido á las impurezas de las primeras materias, porque cuando no las tienen ó consisten en compuestos de naturaleza alcalina, no la ofrecen y siguen la regla general, y esto téngolo bien demostrado por haber añadido de intento compuestos de calcio y de estroncio á la barita, al carbonato y al sulfato de bario.

Viniendo ahora á los sulfuros preparados siguiendo otros métodos, que exigen la adición de substancias activas diversas, tales como el subnitrate de bismuto, el carbonato de manganeso, el óxido amarillo de urano, el anhídrido arsenioso y el ácido silícico, diré que las cosas pasan de otra suerte. Sin acudir á los tipos de fosforescencia, que la adquieren máxima en el punto preciso de recibir las influencias de la luz, los que necesitan cierta excitación, cambian de matices dentro del tono amarillo, conforme aquéllas sean, y ambos fenómenos llegan al límite al mismo tiempo; observando los resultados consignados en las series de experimentos insertos en la presente Memoria, adviértese al momento semejante relación y se demuestra cómo se desarrollan las coloraciones de fosforescencia, desde su primera aparición, á modo de débil resplandor blanquecino, apenas amarillento, hasta el matiz amarillo puro y brillante, con una serie de estados intermedios bien determinados por la sucesión de

tonalidades de color amarillo, cada vez más acentuado. Otras veces, en cambio, el color amarillo, de la fosforescencia que, á los comienzos del experimento, era de matiz puro y determinado, con la repetición muy continuada de las excitaciones pierde el brillo, paulatinamente se oscurece y apaga hasta extinguirse su luz con toda señal de luminescencia.

Indican los hechos apuntados la existencia de enlaces y relaciones entre el color de ésta y la composición de las mezclas sulfuradas que la presentan, y en semejante dependencia es el primer factor el grado de oxidación; pues siendo incipiente requiérese como condición indispensable de la fosforescencia, y ahora añadido que donde mejor nótese su influjo es en el matiz del color, tanto, á lo menos, como en su intensidad. Experimentando con sulfuros poco fosforescentes, y sometiénolos á oxidaciones parciales en contacto del aire seco, ó calentánolos durante cierto tiempo, variable para cada caso, progresivamente aumentaban su sensibilidad para la luz y también progresivamente el color de su luminescencia recorría la serie de los matices del amarillo hasta llegar al amarillo de oro, señalado como límite; y de la propia suerte que el exceso de oxidación ó el prolongar las acciones del calor son causas de que aminore aquella cualidad, las mismas causas tienen el efecto de hacer recorrer al color la escala en sentido inverso, extinguiéndolo con la fosforescencia, pasando por iguales grados, demostrando así la unión íntima de las cualidades particulares que he considerado determinantes de tan notable fenómeno.

Es singular, tocante al color de la fosforescencia del sulfuro de bario, el caso de presentar el mismo ejemplar, al propio tiempo, dos matices distintos del tono amarillo. Trataba de determinar el grado de eficacia de las substancias activas de naturaleza metálica, empleando como primera materia un carbonato de bario artificial, siendo impurificado con aquel intento, lavánolo sólo á medias para que retuviera carbonato sódico, poniéndolo luego en agua salada, con el fin de que contuviera algo de cloruro de sodio, y secánolo después completamente, teniéndolo tres horas consecutivas á la temperatura fija de 140°. Frío este carbonato, procedí mezclánolo íntimamente con flor de azufre (30 por 100), agregando las materias activas, que fueron, según los casos, subnitrate de bismuto y carbonato de manganeso en las proporciones de 0,002 por cada 100 gr. de carbonato de bario. Calenté, en un experimento, los crisoles con

mucha rapidez y forzando la combustión del gas llegué en seguida á la temperatura correspondiente al rojo muy vivo y sostúvela por tres horas, á cuyo término dejé enfriar el crisol lentamente, y cuando lo hube destapado, hallé dentro una masa dura, casi blanca en su interior, amarillenta en el exterior, en extremo sensible á la luz y dotada de particularísima fosforescencia; su color general es amarillo de oro bien pronunciado, pero en ella se destacan fragmentos muy brillantes de color amarillo claro, con ligero tinte verdoso, produciendo un efecto magnífico el contraste de las dos coloraciones.

Semejante hecho hizome emprender nuevos experimentos, cuyo resultado pongo aquí, sin aventurar ninguna hipótesis acerca de la causa de los fenómenos, observados y comprobados repetidas veces. Llené un crisol con la mezcla de azufre y carbonato de bario impurificado de la manera que es dicha, añadiendo 0,5<sup>o</sup>15 por 100 de anhídrido arsenioso, comprimiendo la masa dentro del crisol hasta unirla perfectamente, adhiriendo sus partículas; en seguida, procediendo como para brascar el crisol, practiqué en dicha masa un taladro cónico, vacié el polvo de la mezcla primera y llené el espacio resultante con otra de carbonato de bario impuro, azufre y 0,5<sup>o</sup>002 por 100 de subnitrato de bismuto, comprimiendo de nuevo hasta conseguir aspecto uniforme; así tenía en el crisol dos mezclas distintas, que podrían dar resultados diversos, actuando el fuego del mismo modo sobre ellas.

Calentando fuertemente, para alcanzar con la mayor rapidez posible el rojo vivo, y sosteniéndolo durante tres horas, se consigue un sulfuro de bario duro, compacto, en cuya masa se distinguen dos zonas, la exterior blanca y la interior agrisada y un poco amarillenta; reducido á fragmentos, muéstrase en sumo grado excitable por la luz y muy fosforescente; también presenta dos colores, como en el caso anterior, sólo que aquí el que pudiéramos llamar del fondo es amarillo claro, y amarillo de oro brillante el de los fragmentos que sobre él se destacan. Además, aquellos que corresponden al límite de las dos zonas de la masa sulfurada y que participan de la materia de ambas, hállanse dotados de una luminescencia singularísima, sólo advertida en este caso: algunos presentan como núcleos de fosforescencia del color amarillo del oro con ligero matiz rojizo, rodeados de especie de aureolas brillantes de color amarillo claro: en otros, por el contrario, los núcleos son claros y las aureolas tienen los ma-

tices oscuros, desarrollándose el fenómeno en pocos instantes, que es el sulfuro en cuestión de los más impresionables y de mayor intensidad de fosforescencia que he obtenido y consévala, sin disminuir nada al cabo de cuatro años; asimismo distingúense los dos cuerpos de que hablo por su resistencia á la oxidación, debida acaso á la estructura que les da la misma apariencia que si hubiesen sido fundidos al prepararlos.

Tengo por ciertas las influencias del procedimiento, en particular respecto del modo de emplear la temperatura, y de la forma de distribución de las materias activas, en el fenómeno de las dos coloraciones de la fosforescencia de los sulfuros de bario, en los casos aquí notados. En realidad, trátanse de disoluciones sólidas, cuya masa no es homogénea, y actuando sobre ellas la luz, al perturbar el estado de equilibrio, no lo hace de la misma manera en todas sus partes ni, por consiguiente, son iguales las disociaciones parciales que puede llevar á cabo; de donde se originan las desigualdades de impresionabilidad de los distintos fragmentos, que lleva aparejadas las variantes de matiz é intensidad de la fosforescencia del sulfuro de bario. Por eso las excepciones indicadas son, en suma, efectos de la desigualdad de la estructura, que acusan desigualdades de composición química.

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

---

## EXPERIMENTOS DE CÁTEDRA

---

### **Ventajas del empleo de la fluoresceína en las experiencias de óptica, por IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍ.**

Conocidas son, de los encargados de clases numerosas, las dificultades con que se tropieza para que las experiencias sean vistas de todos los alumnos, y muy especialmente aquellas en que es forzoso seguir la marcha de un haz luminoso, para observar sus cambios de dirección, como sucede en las referentes á la refracción de luz, ángulo límite, reflexión total y modificaciones que introducen las lentes en la marcha de los rayos. Á todos estos casos es inaplicable el método de proyecciones que