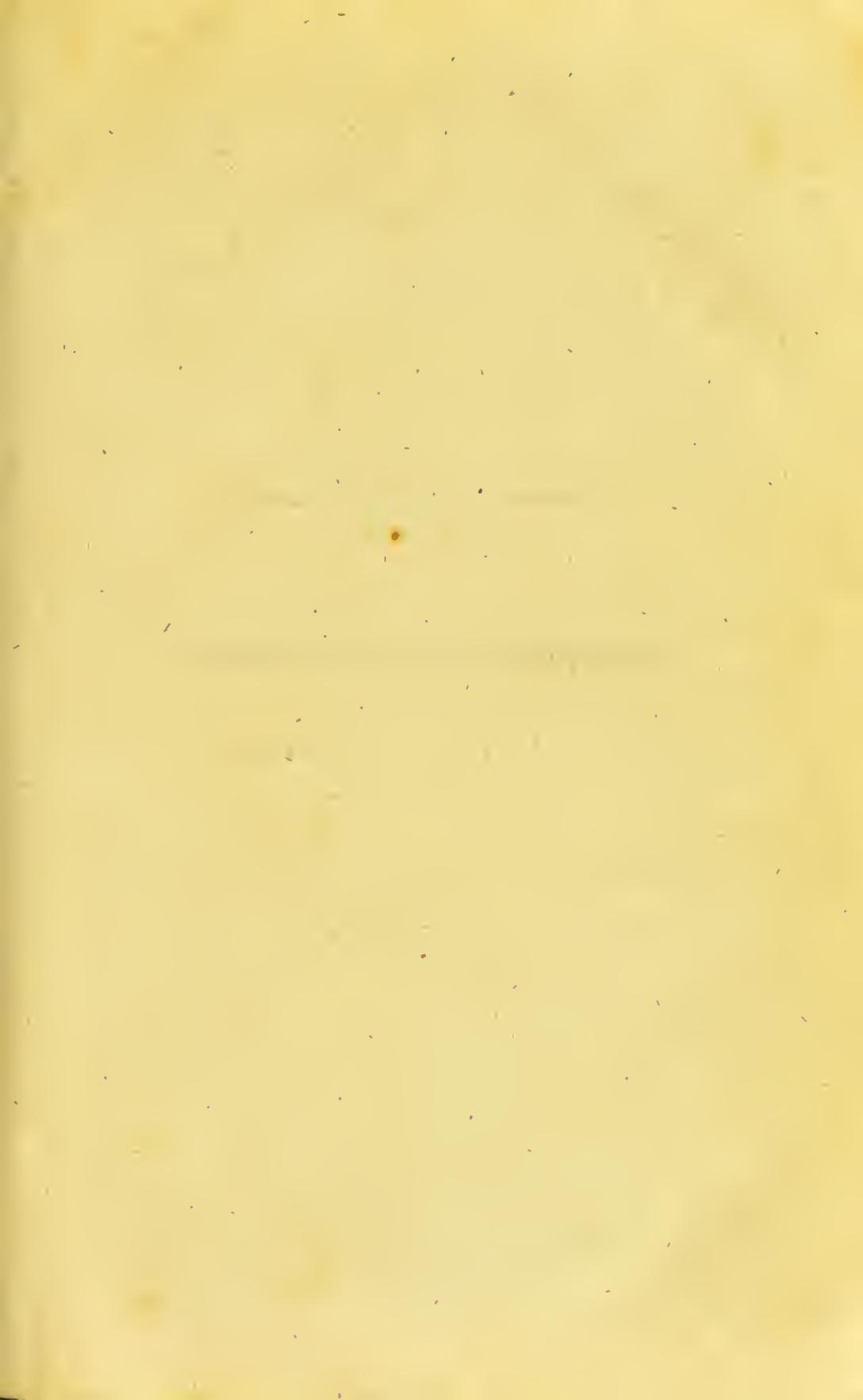


13550/A

N VII

9/16





Tesoro de las Ciencias Médicas.

TRATADO DE QUÍMICA.

Digitized by the Internet Archive
in 2015

526459

TRATADO DE QUIMICA MINERAL, VEGETAL Y ANIMAL,

POR

J. J. BERZELIUS,

segunda edicion francesa, traducida con el consentimiento del autor,

POR MM. ESSLINGER Y HOEFER,

de la quinta edicion que publica M. Berzelius en Dresde y en Leipzig.

Y vertida del francés al castellano

POR LOS DOCTORES

DON RAFAEL SAEZ Y PALACIOS,

Farmacéutico mayor de los Hospitales generales, y Regente agregado de la facultad de Farmacia de la Universidad de Madrid.

Y

DON CARLOS FERRARI Y SCARDINI,

Segundo farmacéutico de dichos Hospitales.

TOMO TERCERO

MADRID.

Imprenta y Librería de D. J.

Baix, editor, calle de Carretas, número 27.

1846.

LIBRO DE OBTENCION

MINERAL, VEGETAL Y ANIMAL

DE LA ESCUELA DE MEDICINA

DE LA UNIVERSIDAD DE MADRID

DE LA FACULTAD DE CIENCIAS

DE LA ESCUELA DE FARMACIA

DE LA ESCUELA DE DENTISTIA

DE LA ESCUELA DE VETERINARIA

Esta obra es propiedad de la casa de DON IGNACIO BOIX, Editor, en Madrid.

Y

DE LA ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DE LA ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS



DE LA ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DE LA ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DE LA ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

DE LA ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

TRATADO DE QUIMICA.

DE LOS METALES.

Al tratar de los metales seguí un orden algo diferente del que he adoptado para los metaloides. En la descripción de éstos últimos, he hecho mención por separado de sus óxidos, ácidos y sulfidos, para poder dar una idea general de estas clases importantes de compuestos. Por el contrario en la de los metales, he reunido en la historia de cada uno de ellos las combinaciones que puede formar con los metaloides, así como también con los metales que le preceden en la serie establecida.

He indicado ya las dificultades que se presentan cuando se quiere trazar una línea divisoria entre los metaloides y los metales, y he demostrado que no hay un carácter fijo que los separe. A esto es debido el que un autor coloque entre los metales un cuerpo que otro le agrupa con los metaloides; lo más sencillo sería quizá comprender en ambas clases los cuerpos que en adelante consideraremos como metales electro negativos. Por este medio tendríamos en la esencia una clasificación natural y determinada.

Los cuerpos que describo con el nombre de metales, los divido en tres grupos: 1.º los *metales alcalinos y térreos*; es decir los metales cuyos óxidos conocemos con los nombres de *alcalis y tierras*; este grupo comprende los trece metales que siguen: potasio,

sódio, litio, amonio, bario, estroncio, calcio, magnesio, aluminio, glucinio (berilio), itrio, zirconio y torinio; 2.º los *metales electronegativos*, cuyos compuestos oxigenados son por lo comun ácidos. Estos metales son diez, á saber: selenio, telurio, arsénico, antimonio, eromo, vanadio, molibdéno, tungsténo (wolfram), tántalo (colombio) y titano; 3.º los *metales propiamente dichos*, cuyos óxidos son por lo general bases mas ó menos enérgicas. Se distinguen por su peso específico considerable; el cual, antes del descubrimiento de los metales alcalinos, era tenido por el principal carácter de los metales. Este grupo comprende veinte y dos que son: oro, platino, iridio, osmio, rodio, paladio, plata, mercurio, cobre, bismuto, estaño, plomo, cadmio, zinc, níquel, cobalto, hierro, manganeso, urano, cerio, lantano y didimo.

Se establece esta clasificacion, porque por ella se pueden describir los cuerpos de un modo mas cómodo, y aún mas porque el que se dedica al estudio de la química, debe conocer primero los metales que producen los álcalis; en razon á que en casi todos los experimentos químicos hacen un papel importante é indispensable, y por lo tanto pertenecen á aquellos que deben conocerse casi los primeros.

Las propiedades físicas que se consideran en general como caractéres propios de los metales, son las siguientes:

1.º La *opacidad*, tanto en el estado líquido como en el sólido.

Una hoja de plata de $\frac{1}{10000}$ de línea de grueso no da absolutamente paso á luz. Sin embargo, esta propiedad no es absoluta, porque una hoja de oro de $\frac{1}{20000}$ de pulgada de grueso, parece verde cuando se la mira por refraccion; lo que no tendria lugar si los rayos verdes de la luz no la atravesasen.

2.º El *brillo metálico*. Esta propiedad depende de la opacidad de los metales, que hace que la luz sea reflejada por su superficie de un modo mas completo que lo es por la de los demas cuerpos; no obstante, todos los metales no la poseen en el mismo grado. Entre los metales ordinarios, el platino es el que adquiere mas brillo, y despues, segun las esperiencias de Leslie, le siguen el acero, la plata, el mercurio, el oro, el cobre, el estaño y el plomo.

3.º La *fusibilidad*. Todos los metales pueden ser fundidos, en

cuyo estado conservan la opacidad; pero exigen para tomar la forma líquida, temperaturas sumamente desiguales; tanto que mientras el mercurio se funde á -38 , el platino necesita el mayor grado de calor que podemos producir por el soplete de gas oxígeno, ó en el foco de un espejo ustorio, propio para los experimentos de combustión. El hierro y el platino se ablandan antes de entrar en fusión; propiedad que permite poderles forjar. Casi todos los metales toman una forma cristalina regular, cuando pasan lentamente y no se les mueve del estado líquido al sólido. El mejor medio para demostrar esto, consiste en descomponer las disoluciones metálicas diluidas por la acción de una pila eléctrica débil. El metal se deposita en cristales brillantes sobre el conductor negativo. Con frecuencia se percibe esta textura cristalina atacando ligeramente, por un ácido débil, la superficie de un metal enfriado después de fundido, que no haya sido sometido á la acción del martillo ni á la del laminador: el ácido disuelve solamente la capa exterior, que se ha solidificado la primera, y deja á descubierto la textura cristalina. Algunos metales se volatilizan á una temperatura poco elevada; otros, por el contrario, exigen un fuego violento; y los mas refractarios, tales como el oro y el platino, no pueden volatilizarse sino en el foco de espejos ustorios de grandes dimensiones.

4.º La *pesantez* y la *densidad*. El peso específico superior al de los demas cuerpos era anteriormente uno de los principales caracteres distintivos de los metales: antes de que se descubriese la composición de los álcalis, no se conocia ninguno que no fuese por lo menos seis veces mas pesado que el agua; pero los radicales metálicos de la mayor parte de los álcalis y de las tierras son mucho mas ligeros que este líquido. El potasio, por ejemplo, sobrenada en el agua y aguardiente. Según esto, una densidad considerable no puede contarse entre los caracteres de los metales, puesto que esta clase incluye cuerpos, tales como el potasio, mas ligeros que el agua, y otros como el oro y el platino diez y nueve y veinte veces mas pesados que este líquido.

5.º La *propiedad de ser mejores conductores del calórico y de la electricidad que los demas cuerpos*, es uno de los caracteres mas sobresalientes de los metales. Algunos cuerpos combustibles no metálicos, tales como el carbon, conducen bien la electricidad, pero muy mal el calórico; otros, como el azufre, no conducen ni uno

ni otro. Los metales se aproximan entre sí de tal modo respecto á la facultad conductriz de la *electricidad*, que es difícil notar en ellos diferencias sensibles. Exceden tanto en esto á los demas cuerpos, que un cilindro de agua, por ejemplo, de la longitud de una pulgada opone, segun Cavendish, tanta resistencia á la electricidad, como un cilindro de hierro de igual grueso, de la de cuatrocientos millones de pulgadas. Aun el carbon, segun Davy, resiste muchos millares de veces mas al paso de la electricidad que el hierro y el platino, que entre los metales, son sin embargo los menos conductores de este flúido. Children ha deducido de algunos esperimentos hechos con una fuerte pila eléctrica, que la propiedad conductriz de la electricidad en los metales guarda cierta proporcion con la que tienen de conducir el calórico. Hemos visto que al descargarse la electricidad no produce luz ni calor, sino cuando la masa del cuerpo conductor es muy pequeña, y ademas este se opone á su tránsito. Por consecuencia, si dos hilos de distintos metales, pero del mismo grueso, se calientan á diferente grado por la descarga de una cantidad igual de electricidad, parece resultar de esto que el que se calienta mas es peor conductor que el otro. Children crec haber encontrado que los metales que á continuacion se espresan deben ser colocados, respecto á esta propiedad, en el órden siguiente: plata, zinc, oro y cobre. H. Davy ha notado que esta facultad cambia con la temperatura; que disminuye cuando esta aumenta y vice versa. Cuando, por ejemplo, se enrojece al aire un hilo metálico, por medio de la descarga de una poderosa pila eléctrica, no puede descargar toda la cantidad de electricidad contenida en ella: si en seguida se le hace pasar al través del aceite, del alcohol, del agua, y en una palabra, al través de un medio capaz de enfriarle, deja de estar rojo y descarga entonces completamente la pila. Davy explica por este medio un esperimento muy interesante, ejecutado por él: se coloca en un círculo eléctrico un hilo de platino de la longitud de cuatro á seis pulgadas y bastante delgado para que la electricidad, al atravesarle, le enrojezca en toda su longitud; entonces se espone una parte de él á la llama de una lámpara de alcohol hasta que llegue al rojo blanco: en el mismo instante se enfria el resto del hilo á una temperatura inferior á la del rojo visible. Si por el contrario se aplica un pedazo de hielo á un punto cualquiera del hilo enrojido, ó se dirige una corriente de aire frio, todos los demas puntos

del hilo aparecen instantáneamente mucho mas calientes, y pasan del rojo oscuro al rojo blanco. Para determinar la diferencia de la facultad conductriz de algunos metales; ha hecho uso Davy de hilos de las mismas dimensiones, y ha investigado qué número de pares de una poderosa pila podían descargar, de modo que no produjesen ningun efecto sensible en un aparato propio para descomponer el agua. Halló que el hierro podia descargar completamente seis pares; once el platino; doce el estaño; cincuenta y seis el cobre y el plomo, y sesenta y cinco la plata; lo que permite establecer el orden en que estos metales conducen la electricidad. Pero el calor escitado en los malos conductores no permite calcular con exactitud la facultad conductriz relativa. Davy ha observado ademas, que en cada metal esta facultad es proporcional á su masa, pero que no lo es á su superficie, y que está en razon inversa de la longitud del fragmento que ha servido de conductor. Asi que, por ejemplo, si un hilo de platino del grueso de $\frac{1}{220}$ de pulgada, y de la longitud de seis pulgadas descarga diez pares de placas, veinte pares lo serán por otro de la longitud de tres pulgadas que tenga el mismo espesor. Si un hilo metálico de determinada longitud descarga cierto número de pares de placas de una pila eléctrica, otro de la misma longitud, pero seis veces mas pesado, ó lo que es lo mismo, seis hilos iguales, descargarán un número seis veces mayor. Davy, fundado en estos hechos, ha ensayado hallar otro método para descubrir las diferencias en la facultad conductriz de la electricidad de diversos metales: para esto ha hecho uso de hilos metálicos del mismo grueso, y ha medido la longitud de cada uno de ellos estrictamente necesaria para descargar completamente la misma pila eléctrica: por este medio ha hallado las siguientes longitudes proporcionales:

Plata.	60
Cobre.	55
Oro.	40
Plomo.	38
Platino.	10
Paladio.	9
Hierro.	8

números que espresan por consecuencia la facultad conductriz relativa de estos metales.

Becquerel ha descubierto despues, por esperiencias en las cuales se ha servido, para medir la facultad conductriz de diferentes cuerpos, de una aguja imantada contenida en un multiplicador electro magnético, que es preciso, para que los hilos de un mismo metal tengan la misma facultad conductriz, que la relacion de sus longitudes con el diámetro sea igual en todos; que en la esencia es el mismo resultado á que habia llegado Davy. Pero respecto á la desigualdad en la facultad conductriz de hilos de metales diferentes é igual grosor, ha obtenido resultados que difieren de los de Davy, á saber:

Cobre.	100
Oro.	93,60
Plata.	73,60
Zinc.	28,50
Platino.	16,40
Hierro.	15,80
Estaño.	15,50
Plomo.	8,30
Mercurio.	3,45
Potasio.	4,33

Segun los esperimentos de Pouillet, la facultad conductriz relativa de los metales siguientes para la electricidad, puede espresarse por los números colocados á continuacion del nombre de los metales.

Plata (con 0,014 de cobre). . .	860
Cobre.	730
Plata (con 0,052 de cobre). . .	656
Oro puro.	623
Plata (con 0,2 de cobre). . .	569
Cobre refinado.	224
Laton.	194
Hierro.	121
Oro (de 18 quilates).	109
Platino.	100

Por lo demas, Peltier ha observado que aun los cambios ligeros, en el estado molecular de los metales, producen tambien diferencias en la facultad de conducir la electricidad. El cobre es mejor conductor despues de haberle enrojecido al fuego, y el acero templado lo es peor que el que no ha experimentado esta operacion.

Respecto á la diferente facultad conductriz del calórico de los metales he hablado al tratar del *Calórico*.

6.º La *maleabilidad y tenacidad*. Estas propiedades no pertenecen á todos los metales. Algunos se rompen por el golpe del martillo, y se reducen á polvo: otros son maleables hasta cierto punto, pero cuando se continúa forjándolos se hienden, y si se les calienta en este caso se les puede volver á forjar. Se atribuye este fenómeno á que las moléculas que estaban á punto de separarse por la accion del martillo, se aglutinan de nuevo por la influencia del calor. Cuando se forja un metal aumenta de densidad, y se desenvuelve calor. Se puede, por diversos medios, calentar un clavo hasta enrojecerle.

Anteriormente se dividian los metales, atendiendo á su maleabilidad, en *perfectos*, esto es, que se les puede forjar, y en *semi-metales* ó que se quiebran por medio del martillo; pero se han abandonado estas denominaciones por las de *maleables y quebradizos*. Los metales maleables se distinguen por su tenacidad, cuya propiedad exige una fuerza considerable, aplicada en sentido inverso, para separar sus moléculas. Segun esta propiedad, se les coloca en el orden siguiente: hierro, cobre, platino, plata, oro, estaño, zinc y plomo.

7.º La *blandura*. La mayor parte de los metales son blandos hasta cierto punto. Esta propiedad agregada á su tenacidad da á conocer cómo se llega á estirarlos en hilos. A ella deben tambien la propiedad de recibir las impresiones de otros cuerpos mas duros. No obstante, hay compuestos metálicos que no ceden á ningun otro en dureza; tales son por ejemplo el carburo de hierro (acero y fundicion blanca), y el fosfuro de cobre.

Estas son las propiedades que constituyen los caracteres esteriorees ó físicos de los cuerpos metálicos.

Las propiedades *químicas* que pertenecen á todos los metales son:

1.º Poderse combinar con el oxigeno,

2.º Combinarse con los cuerpos combustibles no metálicos, ó sean los metaloides.

3.º Poderse combinar entre sí.

4.º Finalmente, no poderse unir con los cuerpos oxidados, sin estarlo ellos préviamente. Esta falta de afinidad entre los metales y los cuerpos oxidados, contribuye á que cuando se funden los primeros en los crisoles de arcilla con los flujos térreos ó con el vidrio, formen una superficie convexa, ó tomen la forma esférica si es pequeña la cantidad. Antes de entrar en pormenores acerca de las propiedades químicas de estos cuerpos, debo indicar sus nombres y las divisiones que se hacen de ellos.

Quando se descubrieron los radicales de las tierras y de los álcalis creyóse primero que se les debia separar de los metales propiamente dichos, porque son mas ligeros y mas combustibles que todos los cuerpos conocidos hasta entonces. Mas á pesar de las ventajas que ofrecia esta division, con respecto á el estudio, no era natural aplicarla á los radicales metálicos. Segun esto no se puede admitir esta division sino para las diferencias características de los metales oxidados, que se dividen en álcalis, tierras, y óxidos metálicos. Estamos acostumbrados á esta division, y renunciar á ella seria mas bien introducir el desórden en la ciencia que facilitar su estudio. Sin embargo es puramente arbitraria; porque no háy limite natural entre estas tres clases de metales oxidados. Veremos que no existe una linea divisoria exacta que separe las tierras de los álcalis; lo que ha contribuido á que algunos químicos coloquen ciertas tierras entre los álcalis. Hallaremos en la série signiente que tampoco existe limite bien marcado entre las tierras y los óxidos metálicos, por ejemplo, entre la alumina, la zircona, el ácido silicico, el ácido tantálico, el ácido titánico, el óxido estánnico y el ácido antimónico, ó entre la alumiña, la glucina, la itria, el óxido ceroso y el óxido plúmbico. El que conoce las propiedades de estos cuerpos hallará que se pasa de una clase á otra por gradaciones tan poco sensibles que no se puede, á la verdad, percibir el limite natural que hay entre ellas.

Dividiremos los metales en dos secciones que comprenden: la primera, los *radicales de los álcalis y tierras*, y la segunda, los *de los óxidos propiamente dichos y los de los ácidos metálicos*. Los primeros se distinguen por su mayor ligereza. La mayor par-

te son mas ligeros ó poco mas pesados que el agua, y tan combustibles que la descomponen á la temperatura ordinaria de la atmósfera. Sus nombres están tomados de sus óxidos, á saber: *potasio, sodio, litio, amonio, bario, estroncio, calcio, magnesio, aluminio, glucinio, itrio, zirconio y torinio.*

Describiré entre los metales un cuerpo compuesto llamado *amonio*, el cual posee la mayor parte de las propiedades de los metales. El amonio está formado de un álcali, llamado amoniaco, que es respecto al amonio lo que los demas álcalis son á los metales que les producen.

La segunda seccion se subdivide en dos clases.

En la primera se colocan los *metales electronegativos*; es decir los que combinándose con el oxígeno tienen mas tendencia á formar ácidos que bases salificables. Estos son: el *selenio, arsénico, cromo, vanadio, molibdéo, tungsténo, antimonio, telurio, tantaló y titano.*

La segunda clase comprende los *metales electropositivos* que de preferencia hacen el papel de base en las combinaciones salinas, que son: *oro, osmio, iridio, platino, rodio, paladio, plata, mercurio, urano, cobre, bismuto, estaño, plomo, cadmio, zinc, níquel, cobalto, hierro, manganeso, cerio, lantano y didimo.*

Los metales comprendidos en estas dos subdivisiones tienen todos un peso específico cuatro veces por lo menos superior á el del agua, á la temperatura ordinaria de la atmósfera. Un corto número de estos metales se oxidan, á espensas del aire y del agua, á la temperatura ordinaria de la atmósfera. Sus óxidos son reductibles por el polvo de carbón, con el auxilio de una temperatura suficientemente elevada. El potasio les reduce á un calor moderado.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL OXIGENO.

He dicho, al hablar del oxígeno, que los cuerpos combustibles se combinan con él en diferentes proporciones, y aprovecho esta ocasion para determinar lo que debe entenderse por grados diferentes de oxidacion y de acidificacion. Los metales se separan unos de otros respecto á la propiedad que tienen de combinarse con el oxígeno; absorben cantidades muy diferentes, y exigen para

14 COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL OXÍGENO.

combinarse con él distintos grados de temperatura. Algunos se oxidan inmediatamente al aire libre, aun espuestos á un frio rigoroso : tales son, por ejemplo, el potasio y el manganeso; otros lo hacen á un calor próximo al rojo, como el plomo, el zinc y el estaño : el oro, la plata y el platino no pueden oxidarse á espensas del aire. Segun las esperiencias cuidadosamente hechas por Bonsdorff, ningun metal, sin esceptuar el potasio y el manganeso, se oxida en un aire perfectamente seco y exento de gas ácido carbónico, y otras mezclas estrañas. Es preciso que haya siempre alguna materia estraña, para que se efectúe la combinacion entre el metal y el oxígeno ; del mismo modo que es indispensable la presencia de un ácido para determinar la oxidacion del zinc y del hierro á espensas del agua. La humedad atmosférica es suficiente para escitar la oxidacion del potasio y del sodio, pero no para determinar la del manganeso que puede conservarse en un aire saturado de humedad (1), siempre que se halle privado de gas ácido carbónico, cuya presencia en el aire escita principalmente la oxidacion de los metales, á causa del carbonato que se produce. La mezcla de otros gases ácidos es mucho mas eficaz. Esta influencia estraña, es innecesaria cuando se les espone á una temperatura mas ó menos elevada. La mayor parte de los metales se oxidan fácilmente al calor rojo aun en un aire que no contenga vapor acuoso ni gas ácido carbónico ; lo que esplica en qué está fundado el método de Brunner para estraer el nitrógeno del aire. Este medio de oxidar los metales puede emplearse con frecuencia y ventajosamente en pequeño, en los experimentos delicados de química.

La mayor parte de los metales pueden oxidarse por la *via húmeda*. Los metales alcalinos se oxidan en el agua pura privada de aire, con desprendimiento de hidrógeno, y la mayor parte de estos cuerpos, que carecen de la propiedad de descomponerla, se oxidan en ella

(1) Debo decir en este lugar que el manganeso puede conservarse muy bien, si durante la reduccion ha podido combinarse con silicio, y que los ácidos le atacan en este estado con mas dificultad ; pero si el manganeso puro se conserva en un vaso mal tapado, forma al poco tiempo óxido manganeso-mangánico. Se ignora en qué estado se hallaba el metal cuando Bonsdorff ha hecho sus experimentos.

cuando está aireada. Durante esta acción, el oxígeno del aire contenido en el agua se halla continuamente reemplazado por el de la atmósfera. Algunos metales se oxidan á espensas del agua, cuando se añade un ácido, cuya afinidad para el óxido aumenta la del metal para el oxígeno, como queda dicho en el Tomo I, pág. 143, al hablar de la preparacion del hidrógeno por medio del zinc y el ácido sulfúrico. Los álcalis ejercen la misma acción que los ácidos, cuando el óxido del metal es soluble en el líquido alcalino. Hé aquí por qué el zinc produce hidrógeno con el agua, cuando se halla en contacto con un álcali cáustico ó un ácido; el desprendimiento de hidrógeno dura hasta que el ácido ó álcali se hallan saturados por el óxido zíncico. Si por el contrario, el óxido metálico no tiene tendencia á combinarse con el álcali, la acción eléctrica de este sobre el metal impide su oxidacion á espensas del aire contenido en el agua.

La corriente eléctrica oxida la mayor parte de los metales á espensas del agua, cuando estos constituyen el conductor positivo de la corriente, como queda dicho en el Tomo I al hablar de la *Fila eléctrica*.

El ácido nítrico oxida la mayor parte de los metales, especialmente cuando no está muy concentrado, y contiene al mismo tiempo un grado inferior de oxidacion del nitrógeno, como lo he indicado al tratar de este ácido. Algunos metales que no se oxidan por la acción del ácido nítrico, pueden ser atacados por una mezcla de los ácidos nítrico y clorohídrico, ó transformarse en cloridos por el agua regia, y ser precipitados en este caso en forma de óxido por un álcali. De esta acción resulta que el radical del álcali se combina con el cloro, interin que el metal disuelto se une al oxígeno del precipitante. El iridio, el osmio (espuestos á el calor rojo), el cromo, el tántalo, el titano y el zirconio no pueden combinarse por este medio con el cloro, ni son atacados por el ácido nítrico; pero algunos de ellos pueden unirse á el cloro cuando se les trata por el ácido fluorhídrico, bien sea solo, ó en union del ácido nítrico, y despues se les puede precipitar en estado de óxidos por medio de un álcali. El iridio y el rodio no se oxidan por la via húmeda.

En estas operaciones, por lo general, se produce el óxido mas básico de los metales; pero este óxido, una vez precipitado por un

álcali, puede sobreoxidarse por la via húmeda, cuando se forma con él y agua una papilla poco espesa, y se hace llegar una corriente de cloro; este trasforma una parte del metal en clorido, interin que otra parte del óxido se combina con el oxígeno espulsado por el cloro, y pasa á otro grado superior de oxidacion, que las mas veces es un sobreóxido.

Por la *via seca*, ademas de la calcinacion al aire, se conocen otros varios métodos para oxidar los metales; ya sea directa ó indirectamente, trasformándolos primero en cloridos, de los cuales se precipitan despues los metales en estado de óxidos por medio de los álcalis. Estos métodos son:

a. La fusion con el nitrato ó el clorato potásico. Como la oxidacion por este medio se efectúa repentinamente, se acostumbra á triturar el metal pulverizado y mezclado con una de estas sales con 12 á 20 veces su peso de carbonato sódico, y calentar despues la mezcla en un crisol. La combustion se efectúa con lentitud y sin proyeccion; despues se separa el óxido formado, tratando la masa salina por el agua. Sin embargo, este método no es aplicable para los metales acidificables; porque estos se unen al álcali y se disuelven. Cuando se opera en grande, y ofrece poco interés la materia proyectada por la combustion, se mezclan ya sean los metales ó los sulfuros con la cantidad de nitro necesaria para la oxidacion, y se echa la mezcla por porciones en el crisol, cuyo fondo debe estar previamente enrojado.

b. La fusion con el hidrato potásico ó sódico. Por este medio se oxida el metal; bien sea á espensas del agua de hidratacion (lo que sin embargo no há lugar sino con los metales cuya afinidad para el oxígeno es suficiente para descomponer el agua), ó bien á espensas del aire. Calentándole por algun tiempo con el álcali, este absorbe el oxígeno del aire, y se trasforma en sobreóxido abandonando una cantidad correspondiente de agua. El metal reduce el sobreóxido formado en la superficie al estado de álcali anhidro, que se trasforma de nuevo con prontitud en sobreóxido. Continuando la operacion de este modo, se puede convertir el metal en un sobreóxido que cristaliza durante el enfriamiento, y se le puede obtener en forma cristalina cuando se disuelve el álcali en el agua.

c. La fusion con el bisulfato potásico. El metal se oxida á el calor rojo á espensas del ácido sulfúrico, con desprendimiento de

gas ácido sulfuroso; la acción continúa hasta tanto que se oxida completamente el metal ó se trasforma la materia en un sulfato doble. El óxido puede ser separado despues tratando la sal por un álcali.

d. Los metales se pueden oxidar tambien á espensas de otros metales oxidados, mas por este medio el producto que se obtiene no es puro, sino cuando el óxido empleado con este objeto es el de mercurio; en razon, á que, por un calor proporcionado, el mercurio se volatiliza, y el exceso de óxido de mercurio se convierte en oxígeno y metal, que se desprenden.

e. Los metales que no son susceptibles de combinarse con el cloro por la via húmeda, pueden unirse á él por la via seca. Con este objeto se les mezcla con una cantidad correspondiente de cloruro potásico ó sódico, y se calienta la mezcla hasta el calor rojo naciente en un tubo de porcelana ó en una bola de vidrio, interin se hace pasar por ellos una corriente de cloro seco. Se forma un clorido doble, que despues que todo el metal se ha combinado con el cloro y se ha enfriado, se disuelve en agua; de cuya disolucion se precipita el óxido metálico por medio de un álcali, cuyo oxígeno se combina con el metal y el radical con el cloro. En este caso, la combinacion del metal con el cloro determina la afinidad que tiene el cloruro alcalino para el clorido metálico.

En lo sucesivo indicaremos otros medios especiales de oxidacion aplicables á ciertos metales.

Quando los metales se combinan con el oxígeno pierden su brillo metálico, y se convierten en unos cuerpos térreos, blancos y algunas veces coloreados. En este estado se parecen á una tierra, por cuya causa los químicos antiguos les daban el nombre de *sales metálicas*, por una especie de presentimiento de identidad de composicion entre las tierras y los óxidos metálicos.

Hay algunos á quienes no conocemos mas que un grado de oxidacion, pero la mayor parte tienen dos y aun mas. Algunas veces todos los grados de oxidacion son susceptibles de combinarse con los ácidos y formar sales, lo que se observa con los de hierro y estaño. Frecuentemente solo poseen esta propiedad el grado inferior y los demas pueden combinarse con las bases salificables: en este caso se hallan el cromo y el antimonio. Finalmente los hay que todos los grados de oxidacion del metal tienen las propiedades de los ácidos; el arsénico nos suministra un ejemplo.

18 COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL OXÍGENO.

Los óxidos metálicos se combinan entre sí. Las combinaciones de los óxidos electropositivos, ó las oxibases, con los electro-negativos, ó sean los oxácidos, constituyen las *oxisales*, las que describiré detalladamente al hablar de las sales. Pero también los óxidos, que son manifiestamente electropositivos, pueden combinarse entre sí; la combinación que forma el óxido plúmbico y la cal; el óxido cúprico con la potasa por la fusión, etc., pueden servir de ejemplo. No colocamos estos compuestos entre las sales propiamente tales, aunque su existencia reposa sobre la misma oposición, con sola la diferencia de ser mas débil. Describiré las que se conocen, al hablar de los cuerpos que las forman.

El agua se combina también con los óxidos metálicos. Estas combinaciones llevan el nombre de *hidratos*. Como en este estado es en el que hacemos uso ordinariamente de las oxibases mas poderosas, no describiré los hidratos entre las sales, y sí á continuación de las bases que les constituyen. Las bases salificables mas enérgicas retienen el agua con tanta fuerza que no se la puede separar por medio del fuego; otras la abandonan á una temperatura poco elevada; y algunas basta hervirlas en el agua. Muchos no se combinan con el agua. Los hidratos se unen con mas facilidad con otros cuerpos que las bases salificables anhidras. Ordinariamente el agua se combina con los óxidos en tal proporción, que ambos contienen la misma cantidad de oxígeno; no obstante se combinan también en otras proporciones, aunque con menos frecuencia.

Los metales oxidados pueden ser privados del oxígeno por diferentes medios, y volver á tomar la forma metálica, cuya operación se conoce con el nombre de *reducción*.

Los óxidos de algunos metales se descomponen al calor rojo; el oxígeno se desprende y queda el metal puro. A los metales que poseen esta propiedad se les conoce con el epíteto de *metales nobles*, porque no se experimenta pérdida cuando se les espone al fuego. En el número de estos se cuentan el oro, platino, plata é iridio. Otros se oxidan á cierta temperatura y se reducen á otra mas elevada; tales son: el paladio, rodio, mercurio, níquel y plomo. Preténdese que se pueden oxidar los metales nobles por medio de fuertes descargas eléctricas. Van Marum ha hecho experimentos con este objeto con la máquina eléctrica de Teyler, y ha observado que los hilos delgados de platino, oro, plata y otros me-

tales se reducían á polvo y volatilizaban por las conmociones eléctricas muy violentas. El polvo fino que el aire deja depositar después, ha sido considerado como un óxido. Aunque no se puede negar que el polvo metálico haya podido, durante el enfriamiento, adquirir una temperatura favorable para la oxidacion, y convertirse en este estado de division extrema en óxido, sin embargo los mismos fenómenos se observan cuando el metal se reduce á polvo por la electricidad en una atmósfera de gas hidrógeno. Por lo que respecta á el oro y al platino, tienen tan poca afinidad para el oxígeno, que no se oxidan en el polo positivo de la pila eléctrica, ni se disuelven en ningún líquido en que no exista ácido clorohídrico.

Puédese tambien, como hemos dicho, ejecutar la reduccion por diferentes medios. Los metales nobles se reducen cuando se calientan sus óxidos hasta el rojo, por cuyo medio el oxígeno se desprende. Por el contrario, los óxidos de los demas metales necesitan la adicion de un cuerpo cuya afinidad para el oxígeno sea superior á la suya. Hé aquí por qué se les mezcla con polvo de carbon y espone á una temperatura suficiente para fundir el metal: el carbon se apodera del oxígeno del óxido, y se forma ácido ú óxido carbónico, y con frecuencia una mezcla de los dos, segun que el carbon se haya puesto en exceso ó el metal ceda con mas ó menos facilidad el oxígeno. Ordinariamente se ejecuta esta operacion en crisoles de Hesse, colocando uno naturalmente y el otro invertido sobre el primero, y enlodándolos con una mezcla de arcilla refractaria, calcinada y sin calcinar. Algunas veces se llena el crisol de carbon y se hace en el centro una cavidad destinada á colocar la materia que se quiere reducir, y despues de haberla introducido se tapa dicha cavidad con un tapon de carbon. En otros casos se cubre interiormente el crisol con una capa gruesa formada de arcilla, arena y polvo de carbon; que es lo que se llama *la brasca del crisol*. Es importante en este caso añadir un flujo, con el cual se cubre el óxido y el polvo de carbon, colocados en el crisol. Para esto se hace uso de un vidrio exento de metal, solo ó mezclado con espato fluor; puede emplearse tambien el borax. Esta masa entra ordinariamente en fusion antes de que el metal principie á reducirse, de modo que las moléculas metálicas se hallan rodeadas y cubiertas por ella al tiempo de su reduccion. El movimiento producido por los gases que se desprenden hace que estas moléculas se encuentren y reunan en un grano mas

20 COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL OXÍGENO.

grueso, á el cual el vidrio fundido pone á cubierto de la accion del aire que penetra por los poros del crisol. Sin el flujo se hallarian los glóbulos metálicos esparcidos y empañados en su superficie. Cuando se separa el crisol del fuego, se acostumbra darle uno ó dos pequeños golpes, para que los glóbulos metálicos que pudieran hallarse esparcidos en el flujo se reunan en el fondo. Algunos metales exigen una temperatura muy elevada para reducirse y fundirse, y la mayor parte abandonan el oxígeno antes de entrar en fusion. Los quimicos antiguos daban el nombre de *régulo* al boton metálico que se obtiene; de donde se deriva la palabra *regulino*, que quiere decir *metálico*. Es raro que el metal que resulta sea puro, cuando se emplea el polvo de carbon: frecuentemente contiene carbon, silicio, y aun boro si se ha hecho uso del borax. Cuando se le quiere obtener tan puro como es posible, es preciso no poner mas carbon que la cantidad precisa para reducirle, ó un poco menos. Si se conoce la proporcion del oxígeno que contiene el óxido, puede determinarse segun ella la de carbon que debe emplearse. Cien partes de oxígeno exigen 75,12 de carbon para producir gas óxido carbónico. Sin embargo jamás debe perderse de vista que se forma cierta cantidad de ácido carbónico en el primer periodo de la operacion, y que los metales fáciles de reducir producen mucho de este ácido y exigen por lo tanto menos cantidad de carbon para reducirse. La reduccion se ejecuta por lo regular en un horno apropiado llamado de forja, en el que se aumenta la temperatura por medio de un fuelle. El carbon vegetal no da tanto calor como el mineral; la temperatura mas elevada se obtiene con el carbon de piedra calcinado (coke), en un horno de forja, en el que el tubo del fuelle se divide en ocho tubitos que penetran por los cuatro lados del horno. (En el último volumen, artículo Horno, se darán mas detalles.) Se necesitan crisoles de una arcilla muy refractaria, porque los de Hesse se funden por lo regular.

Se puede tambien, como medio de reduccion, reemplazar el carbon por un metal que tenga mas afinidad para el oxígeno que el metal que nos proponemos reducir; mas en este caso el metal reducido contiene siempre cierta cantidad del que ha servido para su reduccion. El metal mas á propósito para esto es el potasio, el cual se separa despues por medio del agua que le oxida y disuelve, y deja el que se ha reducido bajo la forma de una masa porosa, ó en estado pulverulento.

Sucedé á veces que un metal, que á una temperatura baja tiene menos afinidad para el oxígeno que la que posee otro, la tiene por el contrario mayor á otra mas elevada. Esto es lo que se observa cuando el segundo metal se volatiliza á un calor fuerte. Asi es que el óxido ferroso es reducido por el potasio á un calor muy débil, interin que la potasa lo es por el hierro á la temperatura necesaria para fundir este metal, en cuyo caso el potasio puesto en libertad se volatiliza y se sublima.

Con frecuencia nos servimos del hidrógeno para reducir los óxidos metálicos, como se ha dicho al tratar del hidrógeno, Tomo I, página 157. Pero como la reduccion por el hidrógeno exige un calor tan intenso, que no resiste el vidrio porqúe se ablanda, se coloca el óxido en un vaso de porcelana apropiado, y se introduce en un cañon de la misma materia, que se coloca atravesado convenientemente en un horno, y somete á un calor rojo el mas intenso mientras se hace llegar el gas hidrógeno seco. Si se opera con cantidades de alguna consideracion, se ocupa toda la parte del tubo que se puede calentar suficientemente. Cuando se ejecuta la reduccion en un tubo de porcelana se presenta una dificultad: si se cierra la abertura por la cual se desprende el gas con un tapon de corcho provisto de un tubo de desprendimiento, se acumula agua en la parte enfriada del tubo que está próxima al tapon de corcho, de modo que no se puede observar cuándo se halla terminada la reduccion, y si ha cesado la produccion de agua. Es mas conveniente asegurar á la estremidad del cañon un tubo cónico de goma elástica, y fijar un tubo de vidrio en la parte mas estrecha. Si en este caso se da al tubo de porcelana una posicion inclinada en el horno, el agua que se condense pasará al tubo de goma elástica, y de este directamente al de vidrio inclinado. Cuando este último no se humedece es prueba de que la operacion se halla terminada, en cuyo caso se deja enfriar el metal en la corriente de gas hidrógeno. Inútil es recordar que para los metales fusibles al calor de la reduccion, es preciso hacer siempre uso del vaso de porcelana indicado, en el que permanecen fundidos.

La mayor parte de los metales, cuyos óxidos son reductibles por el hidrógeno, se obtienen tambien por la destilacion seca de sus oxalatos. En esta operacion se desprende ácido carbónico, acompaña-

do de vapor acuoso ó libre de él, y el metal queda en estado pulverulento.

Se pueden reducir los óxidos metálicos por diferentes medios, aun sin la intervencion del fuego. La corriente eléctrica, como se ha dicho al hacer mencion de los efectos químicos de la electricidad, es el medio de reduccion mas enérgico: no hay un solo óxido metálico que no se reduzca por este medio; el metal se deposita en el polo negativo, si la corriente es bastante enérgica y se han tomado todas las precauciones. Hasta las corrientes sumamente débiles (operando al abrigo del aire por espacio de algunos meses) ocasionan la reduccion; resultado que en otras circunstancias sería muy difícil de obtener. En las reducciones lentas, por medio de una débil corriente eléctrica, el metal reducido toma ordinariamente la forma cristalina. Las reducciones por medio de la electricidad, tienen tambien lugar cuando el metal se halla combinado con el azufre ó con el cloro, siempre que el compuesto se halle disuelto en el líquido que atraviesa la corriente eléctrica.

Se han hecho aplicaciones muy interesantes en las artes de la propiedad que tienen los metales de reducirse por medio de una corriente eléctrica, las que merecen se haga mencion de ellas en este lugar. Consisten estas aplicaciones en fijar los metales preciosos en forma de capas sobre los comunes; tales son el dorado, plateado, platinado, y lo que se conoce con el nombre de *galvanotipia*. Por lo que respecta al dorado, se observa que no se obtienen tan buenos resultados si se hace uso de las soluciones de las oxisales ó de los cloridos; porque en este caso la película de metal reducido no se fija con tanta solidez, al paso que se obtiene un resultado excelente cuando se emplea una disolucion saturada de sulfuro áurico en el sulfuro potásico. Ademas, por este medio se puede cubrir un metal precioso con una capa de otro metal; por ejemplo, el estaño ó el zinc; pero esto carece de interés para las artes. Cuando se quiere platinar, dorar ó platear una pieza de metal, se la hace comunicar con el polo negativo de una pila medianamente enérgica, y en seguida se la sumerge en la disolucion de un cianuro doble, compuesto de cianuro potásico y cianido platínico, áurico ó argéntico, al mismo tiempo que se sumerge en esta solucion un pedazo de platino, oro ó plata, puesto en comunicacion con el polo positivo de la pila. El metal negativo se cubre entonces de una capa

de platino, de oro ó de plata, cuyo espesor depende del tiempo que dura la reduccion. En esta operacion, el fragmento metálico positivo se disuelve en la misma proporcion que se fija en el negativo; de modo que la solucion no se altera y puede servir indefinidamente. Este procedimiento para dorar, platear, etc., por la reduccion de los metales por la electricidad, fué aplicado primeramente á las artes por Augusto de la Rive y perfeccionado por Elkington y Ruolz. Ofrece tantas ventajas que ha reemplazado casi completamente los métodos ordinarios de dorar y platear.

La *galvanotipia* es otra de las aplicaciones técnicas de la reduccion de los metales por la electricidad: consiste en imprimir los grabados de las láminas, medallas y otros objetos, á los cuales se les hace servir de conductor negativo en la solucion de una sal cúprica ó argéntica, cuya superficie se ha frotado préviamente con un lienzo impregnado de aceite ó una grasa, y desecado despues para que el metal que se precipita no quede adherido al modelo. Se deja actuar la corriente eléctrica hasta que el metal reducido forme una capa convenientemente gruesa y homogénea, que se separa despues, en la que existen perfectamente señalados todos los contornos del modelo. Esta capa, empleada despues como modelo, puede servir para obtener una imágen en relieve. La aplicacion que puede hacerse para copiar las planchas grabadas, los dibujos trazados con pluma con un barniz conductor sobre una lámina de cobre, ó sobre una medalla, etc., es susceptible de recibir un gran desarrollo. Esta aplicacion de la reduccion eléctrica hecha por Jacobi, ha recibido mas desarrollo por de Kobell, Hoffmann y otros varios; pero la descripcion de los detalles técnicos no pertenece á una obra de esta clase.

Aun sin recurrir á los medios por los cuales se produce una corriente eléctrica determinada, se pueden reducir los metales de sus disoluciones por otros que tengan mas afinidad para el disolvente. Sin embargo, se establecen en este caso débiles corrientes eléctricas en todas direcciones, entre el metal reductor y el reducido. Cuando se sumerge en la disolucion de una sal metálica otro metal que tenga mas afinidad para el oxígeno que el que se halla disuelto, este se precipita en estado metálico. Un ligero exceso de ácido acelera extraordinariamente la accion. Sin embargo, los metales que tienen mas afinidad para el oxígeno que la que éste tiene para el hi-

24 COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL OXÍGENO.

drógeno no pueden ser reducidos por este medio, si no se añade cierta cantidad de potasio ó de sodio. Ordinariamente nos servimos del hierro ó del zinc para efectuar las reducciones; porque estos dos metales, entre los comunes, son los que tienen mas afinidad para el oxígeno y para los ácidos. Pero en general, los metales se pueden reducir recíprocamente, como lo manifiesta la série siguiente, en la cual cada metal es reductible por el que le sigue: oro, plata, mercurio, bismuto, cobre, estaño y zinc. No obstante, es preciso decir que el metal no se precipita perfectamente puro, sino en tanto que se halla solo en la combinacion; porque á medida que el metal precipitante se disuelve y reemplaza al metal precipitado, se reduce al mismo tiempo mas ó menos por la influencia de la corriente eléctrica. La cantidad, sin embargo, no es de consideracion, pero sí lo suficiente para alterar el color del metal reducido. Podemos convencernos de esto, fundiendo cloruro argéntico, colocando despues sobre la masa fundida un fragmento de zinc, y cubriendo el todo con agua que contenga una ó dos gotas de ácido clorohídrico. Pasadas algunas horas, el cloruro argéntico se halla reducido, y la solucion contiene cloruro zíncico. Cuando se separa el zinc, y se vierte ácido sulfúrico diluido ó ácido clorohídrico sobre la plata, despues de lavada con un poco de agua pura, se observa un desprendimiento violento de gas hidrógeno, á causa de que la plata reducida se halla mezclada con zinc metálico, que se disuelve en el ácido. Si la precipitacion de la plata se ha efectuado por el cobre, se obtiene plata cupriferá, de la que no se puede separar el cobre por medio de los ácidos; por lo que hay que recurrir á otras operaciones.

La mayor parte de los metales nobles se reducen por las sales ferrosas y estannosas, las cuales se sobreoxidán á espensas del oxígeno y del ácido del metal noble, el cual por este medio se precipita en forma de polvo metálico. Las sales ferrosas tienen sobre las estannosas la ventaja de que el óxido férrico que resulta queda disuelto en el ácido que estaba combinado con el metal reducido; de suerte que el metal que se precipita es puro, al paso que el óxido estánnico, que es poco soluble en los ácidos, se deposita por lo regular con el metal reducido. Sucede con frecuencia que los metales difíciles de reducir de sus disoluciones ácidas, se separan por el contrario con facilidad de las disoluciones alcalinas; esto se observa, por ejemplo,

con el tungsténo y el estaño; mas para conseguir este resultado es preciso que el metal precipitante, en estado de óxido, pueda disolverse en el líquido alcalino.

Finalmente, muchos metales nobles se reducen tambien por la luz solar. Si se espone á los rayos solares un frasco que contenga una disolucion neutra de oro, la superficie y el lado que está frente á la luz, se cubren interiormente de una película de oro, cuyo espesor aumenta poco á poco. Ya he hablado de esta propiedad de la luz, y he emitido la conjetura de que puede ser debida á una accion eléctrica, en atencion á la semejanza que existe entre la luz y la electricidad.

La diferencia de afinidad con que los metales retienen las diversas proporciones de oxígeno que constituyen sus distintos grados de oxidacion no ha sido aún estudiada de un modo especial. Todo lo que la esperiencia nos enseña es que la afinidad mas enérgica entre los elementos no se ejerce ni en el máximo, ni en el minimum de oxidacion. Los sub-óxidos se convierten por lo general, con suma facilidad, en metal y en óxido de un grado superior. Los sobreóxidos y algunos óxidos se reducen tambien con mucha facilidad en oxígeno y en un óxido de un grado inferior. El máximo de afinidad se halla en cierto modo en un punto intermedio.

Thénard ha fundado su clasificacion en la diferente afinidad que tienen los metales para el oxígeno. Hé aquí por qué los químicos franceses hablan frecuentemente de la primera, de la cuarta, etc., seccion, sin indicar ninguno de los metales pertenecientes á la seccion citada: suponen esta clasificacion como una idea fundamental grabada en la memoria del lector. Aunque una clasificacion de esta naturaleza no sea uniforme hasta cierto punto, en razon á que no está basada en las relaciones generales que existen entre las propiedades de los metales de una misma seccion, tiene no obstante cierto valor respecto á la afinidad de los metales para el oxígeno. Por este motivo, teniendo presentes las rectificaciones hechas por Regnault, voy á hacer mencion de ella en este lugar.

Los metales de la *primera seccion* descomponen el agua pura á la temperatura ordinaria, se apoderan del oxígeno, formando óxidos alcalinos enérgicos, y dejan en libertad el hidrógeno. Comprende esta seccion el potasio, sodio, litio, bario, estroncio, calcio y magnesio. Estos metales forman una seccion muy natural.

26 COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL HIDRÓGENO.

Los metales de la *segunda seccion* no descomponen el agua á 0° ni á algunos grados mas, pero se queman en el gas acuoso á una temperatura inferior al rojo. Cuando se les calienta, en estado pulverulento, en un punto hasta que principian á quemarse continúan ofreciendo el fenómeno de la combustion hasta que se oxidan completamente. Tales son: el glucinio, itrio, aluminio, zirconio, torinio, cerio, manganeso y urano. La propiedad que tienen estos metales de continuar quemándose, despues que se han inflamado en un punto, es debida á que no se les ha obtenido sino en estado pulverulento. La mayor parte de ellos no presentarian quizá este carácter si se hallasen en masas fundidas.

Los metales de la *tercera seccion* se oxidan al calor rojo; tanto en el aire como en el gas acuoso, y tambien por el agua cuando se halla mezclada con un ácido. Pertencen á esta seccion; el hierro, nikel, cobalto, zinc y cadmio.

Los metales de la *cuarta seccion* se oxidan tambien á el calor rojo en el aire y en el gas acuoso, pero no descomponen el agua mezclada con ácido sulfúrico. Estos metales son: el estaño, telurio, antimonio, arsénico, cromo, vanadio, molibdéno, tungsténo, tántalo y titanio.

Los metales de la *quinta seccion* se oxidan á el calor rojo cuando se hallan espuestos al aire, pero apenas se oxidan, ó no lo hacen en contacto con el gas acuoso. Tales son el plomo, bismuto, cobre y osmio.

La *sesta seccion* comprende los metales que llamamos nobles, cuyos óxidos pierden su oxigeno á un calor rojo. Estos metales son: el mercurio, plata, paladio, rodio, iridio, platino y oro.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL HIDROGENO.

Varios metales electronegativos se combinan con el hidrógeno Para formar gases particulares, de los cuales dos de ellos, el hidrógeno selénico y telúrico son, bajo todos los puntos de vista, semejantes al sulfido hidrico; y dos, el hidrógeno arsénico y antimónico, análogos al fosfuro de hidrógeno.

Hasta el presente solo se ha descubierto una combinacion de los metales electropositivos con el hidrógeno, que es la que forma

el potasio; es probable que puedan existir varias, pero que todavía no hemos hallado el medio de producirlas.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL NITRÓGENO.

Los metales son susceptibles de combinarse con el nitrógeno, pero estas combinaciones son por lo general muy poco estables. Se obtienen reduciendo los óxidos metálicos por el amoniaco que es un compuesto de 1 equivalente de nitrógeno y 3 de hidrógeno. Esta reduccion debe hacerse á una temperatura que no sea muy elevada. Los 3 equivalentes de hidrógeno se unen en este caso al oxígeno del óxido para formar agua, y el equivalente de nitrógeno forma un nitruro con los tres átomos del metal reducido. Si el óxido metálico contiene mas de 1 átomo de oxígeno por cada átomo de metal el nitruro producido podrá contener mas nitrógeno; así que, si el óxido está compuesto de 2 átomos de metal y 3 de oxígeno, el nitruro metálico podrá estar formado de 2 átomos de metal y 1 equivalente de nitrógeno. Como quiera que sea, la relacion de 3 átomos de metal por 1 equivalente de nitrógeno predomina de tal modo que, por lo general, todo óxido que contiene mas de 1 átomo de oxígeno por cada átomo de metal no da sin embargo por la reduccion por el gas amoniaco sino un compuesto de 3 equivalentes de metal +1 de nitrógeno; el exceso de nitrógeno se desprende en estado de gas. Cuando se calienta el potasio y el sodio en el gas amoniaco se combinan con el nitrógeno, independientemente de toda reduccion; esta combinacion se efectúa siempre en la relacion de 3 átomos de metal por 1 equivalente de nitrógeno. Hemos observado en otro lugar que el nitrógeno se combina de preferencia en la misma proporcion con los cuerpos halógenos.

Los nitruros metálicos tienen, como los compuestos de nitrógeno y un cuerpo halógeno, la propiedad de reducirse en sus elementos á una temperatura que varía en cada metal; esta descomposicion va acompañada del fenómeno del fuego, y con frecuencia de una violenta esplosion. Algunos de estos compuestos detonan por un choque ligero, y á temperaturas inferiores á +100; otros exigen para esto un choque violento y una temperatura mas elevada. Por lo general; los ácidos les descomponen de un modo tal, que se

forma un compuesto de 1 átomo de sal amoniacal y 3 de sal metálica: en esta reaccion se descomponen 3 átomos de agua, cuyo oxígeno se combina con el metal, y el hidrógeno con el nitrógeno. Algunos de estos nitruros se combinan con el clorido del metal, y en este caso ó no detonan ó lo hacen débilmente; mas no por esto dejan de descomponerse en metal y en nitrógeno cuando se les espone á una temperatura elevada.

A pesar de que se conocian muchos de estos cuerpos esplosivos, no estaba suficientemente estudiada su constitucion química. Thénard observó que el hierro y el cobre espuestos á una temperatura elevada, en medio de una corriente de gas amonico seco, que se descompone en nitrógeno é hidrógeno, no ofrecian el mismo aspecto; lo que parecia denotar una alteracion en estos metales, no obstante de que no habian aumentado sensiblemente de peso. Despues, en 1829, quiso demostrar Despretz que se forma en estos esperimentos un nitruro metálico que se deseompone por el calor, y queda el metal alterado en su aspecto: no encontró indicios de nitrógeno en el cobre, pero en el hierro creyó haber hallado una cantidad de nitrógeno tanto mayor cuanto mas baja era la temperatura á que se hacia la esperiencia. Disolviendo el hierro, objeto de la investigacion, en el ácido sulfúrico diluido ó en el clorohídrico, se reconoció que el nitrógeno existia en combinacion, formando amoniaco. Finalmente, Schrötter hizo ver en 1840, que la mayor parte de los metales pueden combinarse con el nitrógeno cuando se reducen los óxidos metálicos por el amoniaco seco á una temperatura insuficiente para descomponer el nitruro metálico formado. Este químico regula la temperatura, calentando el aparato de reduccion en un baño de aceite, la que puede permanecer constante hasta que el amoniaco cesa de actuar.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL AZUFRE.

Los metales se combinan fácilmente con el azufre, y el aeto en que esto se efectúa se asemeja mucho al de la oxidacion. Las combinaciones del azufre con los metales electropositivos se denominan *sulfuros* ó *sulfobases*; y las que por el contrario forma con los electronegativos reciben, como ya hemos dicho al hablar del azufre, el nombre de *sulfidos*; bien sea cuando su composicion es proporcio-

nal á la de un oxácido del metal, ó bien cuando pueden unirse con las sulfobases. Un sulfuro metálico, así como un óxido, pierde todas las propiedades que son peculiares al metal que le constituye.

Quando se combinan los metales con el azufre hay con frecuencia un desprendimiento de luz. Si se mezcla un metal pulverizado con azufre, y se calienta la materia hasta cierta temperatura, aparece roja la masa en el acto en que se efectúa la combinación. Si se hace una mezcla de tres partes de limaduras de cobre y una de azufre en polvo en un tubo de vidrio cerrado por una de sus estremidades, ó en un matracito de la misma materia y se calienta el todo á la llama de una bujía, el azufre principia á fundirse y pasados algunos minutos se pone la masa candente. Quando se calienta azufre en un matraz de vidrio á la llama de una lámpara de alcohol hasta que aparece la vasija llena de vapores amarillos de azufre, y en seguida se introducen algunas hojas de cobre laminado, estas se queman con producción de una luz viva. En este caso es absorbido el azufre gaseoso y el resultado de la combustión es sulfuro de cobre. Algunos metales se queman también, á una temperatura elevada, con desprendimiento de luz, en el gas sulfuro hidrico: se forma en este caso un sulfuro metálico, y queda gas hidrógeno puro; este experimento corresponde sobretodo con el potasio. Varios metales que tienen poca afinidad para el azufre, tales como el platino, el paladio y el ródio, no desprenden luz en tanto que la mezcla se halla en contacto del aire, pero si se la calienta en el vacío, según Edmon Davy, se enrojece en el acto en que se verifica la combinación.

La mayor parte de los metales se combinan directamente con el azufre, pero esta combinación inmediata no há lugar con algunos; tales son el zinc y el oro. Puedense producir casi todos los sulfuros, mezclando el metal oxidado con la cantidad suficiente de azufre y calentando el todo en una retorta; en cuyo caso se forma ácido sulfuroso, que se desprende bajo la forma de gas, y queda el sulfuro metálico. Quando se opera con los álcalis y las tierras el azufre pasa al estado de ácido sulfúrico, y se obtiene una mezcla de sulfuro y sulfato. Algunos metales, tales como el manganeso, cobalto y níquel, forman combinaciones en proporciones definidas de óxido y sulfuro metálico. Se consigue combinar fácilmente con el azufre, aun los metales menos susceptibles de unirse á él, mezclando

sus óxidos con carbonato potásico ó sódico y azufre, y calentando suavemente la mezcla en un crisol de porcelana hasta que el azufre se haya combinado con la masa, la cual se funde sin entumecerse: entonces se tapa el crisol, y se le calienta gradualmente hasta el rojo candente, por espacio de media hora; despues de enfriada la masa se la trata por el agua, que en general deja el sulfuro metálico bajo la forma de un polvo cristalino y brillante. Hé aquí lo que sucede en esta operacion: el radical del álcali se convierte en un sulfuro muy fusible, sobre-saturado de azufre, que no abandona á el calor rojo: cuando se calienta el óxido con el sulfuro metálico, una parte de este se convierte en sulfato alcalino á espensas del óxido, interin que el metal del óxido se combina con una porcion del azufre que contiene en exceso el sulfuro metálico alcalino. Por este medio se obtienen los sulfuros de cromo, cerio, urano y de algunos otros metales, que no se combinan con el azufre cuando se calientan sus óxidos con esta sustancia sola. La mayor parte de los sulfuros electronegativos se combinan con el sulfuro metálico alcalino y se disuelven en seguida en el agua, lo que impide hacer uso de este método para obtenerlos aislados. Sin embargo, el sulfuro metálico electronegativo puede ser precipitado de sus disoluciones por medio de un ácido, siempre que no exista en ellas persulfuro alcalino, porque en este caso el sulfido precipitado se hallaria mezclado mecánicamente con azufre, que se separaria al mismo tiempo.

Algunos metales que tienen mas afinidad para el azufre que el hidrógeno, pueden combinarse con aquel cuando se les calienta en una corriente de gas sulfido hidrico, en cuyo caso se desprende el hidrógeno. Debó recordar en este lugar que la afinidad de los metales para el azufre no guarda proporcion con la que estos cuerpos tienen para el oxígeno. La plata, por ejemplo, se combina con el azufre del sulfido hidrico, aun á la temperatura ordinaria, y el sulfuro argéntico no se descompone por la fusion. Cuando se pone la plata en polvo en contacto con el gas sulfido hidrico á una temperatura moderada se obtiene sulfuro argéntico, pero se reduce espouéndole por bastante tiempo á la accion del fuego en una corriente de hidrógeno; á pesar de todo esto, la plata no descompone el agua á ninguna temperatura. El cobre, que tampoco descompone el agua, se apódera del azufre del gas

sulfido hidrico, y el sulfuro cúprico así producido no se reduce por una ligera esposicion al calor en el gas hidrógeno.

Sin embargo, la mayor parte de los óxidos metálicos se convierten en sulfuros, en proporciones determinadas, cuando se les calienta suavemente en una corriente de gas sulfido hidrico; de cuya accion resulta que el hidrógeno se combina con el oxígeno y se forma agua, y el azufre con el metal. Consiguiese por este medio obtener sulfuros en proporciones que no podrian formarse en otras circunstancias por la via seca; siempre que la temperatura no se eleve hasta el punto de descomponer el sulfuro formado.

Algunos óxidos metálicos, que por este medio no pueden transformarse á ninguna temperatura en sulfuros metálicos, tales como los de cromo, tántalo, titano, urano, cerio, lantano, etc., se convierten en sulfuros metálicos, cuando se les espone á un fuego fuerte en una corriente de gas sulfido carbónico; el metal se combina con el azufre, y el oxígeno forma con el carbono ácido carbónico. En algunos casos se produce óxido carbónico y azufre libre que se fija en los puntos mas frios del aparato.

Ademas, se puede mezclar el metal bien dividido con el sulfuro mercúrico, y obtener por residuo el sulfuro metálico despues de separar por la destilacion el mercurio metálico y el sulfuro de mercurio empleado en esceso. Puédese tambien reducir los sulfatos á sulfuros por medio del carbon, pero este procedimiento no corresponde cuando las sales estan constituidas por bases débiles.

Se obtienen los sulfuros metálicos por la via húmeda precipitando las disoluciones metálicas por el gas sulfido hidrico ó por un sulfuro alealino, por cuyo medio se producen grados de sulfuracion que no podrian conseguirse por la via seca. Efectivamente, como los metales se combinan con el azufre en varias proporciones, como con el oxígeno, y siguen generalmente respecto á esto las mismas leyes, conservan los mismos múltiplos y proporciones que en la oxidacion. En general se pueden producir por la via húmeda tantos grados de sulfuracion de un metal como puede formar óxidos, descomponiendo estos últimos por el gas sulfido hidrico: el hidrógeno se combina con el oxígeno del óxido y se forma agua, en tanto que el azufre se une al metal. Se pueden obtener grados de sulfuracion mas elevados de algunos metales, como lo haré ver mas adelante al hablar de los *sulfuros de potasio*, por medio de los diversos grados de sul-

32 COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL AZUFRE.

furacion de este metal. Ordinariamente cada metal solo forma un grado de sulfuracion capaz de experimentar el calor rojo en un aparato destilatorio sin perder azufre, cuyo grado corresponde en los electropositivos al de oxidacion que constituye la base mas poderosa. Cuando se combina este sulfuro metálico con el oxígeno hasta el punto de estar suficientemente saturado para que el azufre se halle convertido en ácido sulfúrico resulta un sulfato neutro. Si este sulfuro pertenece á la clase de los que pueden descomponer el agua, y se le trata por el ácido sulfúrico ó el clorohídrico diluidos se desprende gas sulfido hídrico, sin que haya precipitacion de azufre ni produccion de hidrógeno en exceso. Los grados superiores de sulfuracion no se conducen del mismo modo; ó bien se precipita azufre ó no son atacados por el ácido. Algunas veces el sulfuro es susceptible de fundirse con el metal en todas proporciones, pero estos casos son raros.

Lo que he dicho respecto á las combinaciones de los óxidos entre sí, es aplicable á las que forman los sulfuros unos con otros. Los sulfuros metálicos electropositivos ó sulfobases se combinan con los sulfuros electronegativos ó sulfidos, y forman sales particulares á que doy el nombre de *sulfosales*, que describiré entre las sales. Pero las sulfobases forman tambien entre sí otras especies de combinaciones, de las cuales solo un corto número han sido estudiadas.

Se puede reducir un sulfuro metálico, del mismo modo que un óxido, calentándole con un metal que tenga mas afinidad para el azufre. Muchos sulfuros metálicos se reducen por el gas hidrógeno: si se hace uso del mismo procedimiento que he descrito al hablar de la reduccion de los óxidos: se forma en este caso gas sulfido hídrico que se desprende, y el metal queda puro; sin embargo es mucho menor el número de sulfuros metálicos que se reducen por este medio que el de óxidos. Segun las investigaciones de H. Rose, los sulfuros antimónico, argéntico y bismútico, por ejemplo, se reducen fácilmente, pero es imposible reducir el sulfuro cuproso por medio del hidrógeno; y de los metales que tienen mas afinidad que el cobre ninguno cede su azufre al hidrógeno. El método mas sencillo para ejecutar la reduccion de un sulfuro consiste en convertirle primero en óxido y reducir despues este; procedimiento que es bastante fácil. A la operacion por la cual se reduce un sulfuro á óxido, se la denomina *tostacion*. Para esto se pulveriza el sulfuro y despues se le calienta suavemente al aire agitándole

á menudo. Debe procurarse que no se funda; mas si esto sucede, se separa la porcion fundida y se la vuelve á pulverizar: la mayor parte del azufre se desprende en estado de ácido sulfuroso y el metal queda oxidado ad ináximum. No deberia esperarse que el metal llegase al mas alto grado de oxidacion en presencia del azufre; pero veremos mas adelante que esto es precisamente lo que sucede cuando se esponen al fuego los cuerpos combustibles. Por lo comun, durante la tostacion, una parte del azufre se convierte en ácido que retiene el óxido; pero se le puede desalojar después, si el óxido es una base débil, aumentando el calor. Berthier ha indicado un método enteramente particular para la reduccion de los sulfuros metálicos, que es aplicable aun en grande, y consiste en fundir el sulfuro, bien sea con un álcali ó con una tierra alcalina. La accion que ejerce el azufre respecto á la oxibase es tal, que se produce un sulfato alcalino, al mismo tiempo que se forma una combinacion doble del sulfuro metálico y el sulfuro del metal alcalino, los cuales se funden con el álcali puesto en esceso: una cantidad considerable del metal que ha abandonado su azufre á estas combinaciones es la que se halla reducida. Si se tuesta despues ligeramente la combinacion sulfurada fundida, el azufre del sulfuro metálico se oxida primero, se trasforma en ácido sulfúrico, que satura el álcali escedente y le convierte en sulfato; de suerte que el resto del metal se encuentra reducido. Cuando se opera con metales dotados de afinidades débiles se puede hacer uso de los carbonatos alcalinos; pero para aquellos cuyas afinidades son fuertes, como por ejemplo, para la reduccion del sulfuro zíncico, se necesita emplear álcalis cáusticos ó carbonatos alcalinos mezclados con carbon en polvo. Algunas veces se puede estraer todo el metal que existe en la masa añadiendo un poco de hierro en la primera fusion. Tambien se puede reemplazar la tostacion con otro método, que consiste en añadir al sulfuro metálico una cantidad proporcionada de nitro, de tal suerte que por la fusion sea solo el azufre el que se oxide, y quede el metal reducido.

Regnault ha examinado cómo se conducen los sulfuros metálicos cuando se les calcina en una corriente de gas acuoso. Los metales que he indicado en la pág. 25 como correspondientes á la primera ó segunda seccion, producen en este caso gas hidrógeno puro y se convierten en sulfatos. Los metales de la tercera y cuarta seccion

34 COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL FOSFORO.

pierden el azufre, y se combinan con el oxígeno, de modo que se forman óxidos que permanecen, y sulfido hidrico que se desprende. Los metales de la quinta seccion pierden una parte de su azufre, y los de la sesta la totalidad y sin oxidarse, porque el azufre se volatiliza con el gas hidrógeno.

Cuando se calientan los sulfuros metálicos en una corriente de gas cloro seco, dan, segun H. Rose, unas veces cloruro sulfúrico que se volatiliza, y un cloruro metálico que permanece, y otras una combinacion de cloruro sulfúrico con el sulfuro metálico.

Un sulfuro metálico puede combinarse algunas veces con el óxido del mismo metal. Ha tiempo que se conocia una combinacion de este género formada por el sulfuro de antimonio y el óxido del mismo metal. Pero Arfwedson ha descubierto otras varias, y ha hecho ver, que el medio mas fácil para obtener estos compuestos consiste en enrojecer los sulfatos metálicos en un tubo por el cual se hace pasar una corriente de hidrógeno: se desprende agua y ácido sulfuroso, y en la nueva combinacion que resulta, el metal se halla distribuido con igualdad entre el azufre y el oxígeno. El mismo Arfwedson da á estos cuerpos el nombre de *oxi-sulfuros*, y ha descubierto que el manganeso, el zinc y el cobalto son susceptibles de producirlos. La mayor parte de los metales podrán probablemente suministrarlos tambien; pero los medios de obtenerlos deberán variar mucho segun los casos.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON LOS CUERPOS HALÓGENOS.

Los metales se combinan con los cuerpos halógenos, de lo que resultan compuestos particulares, que se denominan en su mayor parte *sales haloideas*, y pertenecen á la clase de las sales, entre las cuales los describiré. El método mas fácil para obtenerlos, se reduce á tratar los óxidos de los metales por los hidrácidos de los cuerpos halógenos. Se producen tambien cuando se descomponen las oxisales de los metales por las sales haloideas alcalinas.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL FOSFORO.

Los metales se combinan tambien con el fósforo, cuyas combinaciones se conocen con el nombre de *fósforos metálicos*; las

cuales son mas difíciles de obtener que las anteriores. Hé aquí los métodos que se usan para prepararlos:

1.º Se echa fósforo, en un aparato dispuesto convenientemente, sobre un metal enrojecido ó fundido: una parte del fósforo se quema, ínterin que otra se combina con el metal.

2.º Se mezcla el ácido fosfórico vitrificado, ó tambien el sobre-fosfato cálcico, con el metal reducido á pequeños fragmentos y carbon en polvo; se coloca la mezcla en un crisol, se le tapa y espone á un fuego fuerte.

3.º Se mezcla el fosfato del metal, cuyo fosfuro se quiere obtener, con carbon en polvo y se calienta.

En estos dos últimos casos se obtiene en el fondo del crisol un boton fundido de fósforo metálico.

4.º Se espone á una temperatura elevada en medio de una corriente de fosfuro de hidrógeno el metal reducido á hilos muy delgados, ó si no en polvo ó en limaduras.

5.º Se calientan los óxidos metálicos secos sobre un baño de aceite en una corriente de gas fosfuro de hidrógeno, siguiendo el método indicado en la preparacion de los nitruros metálicos. Quanto mas estrecho es el tubo en que se ejecuta el esperimento, menos hay que temer el que se oxide el fosfuro metálico á espensas del óxido metálico que se halla delante de él; sin embargo, esto es difícil de evitar cuando se opera con metales muy reductibles.

Se obtienen pocos fosfuros metálicos por la via húmeda, porque el fósforo tiene mayor afinidad con el oxígeno que con el hidrógeno. Esta es la razon por qué, cuando se precipita una solucion metálica por el gas fosfuro de hidrógeno, solo se obtiene el metal precipitado, ó una mezcla indeterminada del metal y fosfuro metálico.

No nos es posible combinar el fósforo con los metales en las mismas proporciones en que lo hacen el oxígeno y el azufre; los metales le absorben en cantidades mucho menores. Las relaciones en las cuales el fósforo se combina de preferencia con los cuerpos electropositivos, son: 1.º un equivalente de fósforo por tres átomos ó equivalentes de un cuerpo mas electropositivo; y 2.º un equivalente de fósforo por dos de un cuerpo mas electropositivo. Estas relaciones existen tambien en las combinaciones que forman los ácidos fosforoso y fosfórico con los óxidos metálicos. Hemos visto en lo

que precede, que los compuestos neutros de estos ácidos están formados de 1 átomo de ácido y 2 de base, y que cuando se les obtiene por la via húmeda, retienen 1 átomo de agua con una fuerza proporcionada á aquèlla con que las sales la retienen de ordinario. Esta, combinada en esta forma, tiende á mantener la relacion de un equivalente de fósforo por 3 átomos de radical electropositivo. Esto no quiere decir que no existan otras proporciones en los fosfuros, así como tambien en los fosfatos, pero son mas raras.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL CARBONO.

Dáse el nombre de *carburos* á las combinaciones de los metales con el carbono. La mayor parte de los metales que se reducen ó funden con carbon, retienen cierta cantidad de carbono; pero la poca afinidad que posee el carbono para los cuerpos combustibles, hace que se combinen con poca cantidad de él, la que varia con frecuencia en un mismo metal. Su presencia tiene por objeto disminuir, y á veces destruir enteramente, la maleabilidad del metal. Entre los carburos metálicos, las combinaciones mas notables son las que forma el hierro con el carbono, que se designan con los nombres de fundicion y de acero. Se ha creido por mucho tiempo que el carbono no formaba combinaciones proporcionales á la composicion de los carbonatos; pero la esperiencia ha probado que existen realmente compuestos de esta especie, si bien no se les puede obtener de un modo directo. Asi que los compuestos de cianógeno (nitruro de carbono) espuestos con los metales á una temperatura elevada en vasos destilatorios, se convierten primero en paracianuros; de los cuales unos resisten una temperatura elevada, al paso que otros, en las mismas circunstancias, pierden el nitrógeno y quedan combinados con el carbono. Segun S. Brown, se obtienen por la calcinacion en un vaso destilatorio, rodanuros metálicos, y combinaciones de 1 átomo de metal y otro de carbono. El rodan se compone como queda dicho de $C^2 N^2 S^2$. Cuando se espone la combinacion $R + C^2 N^2 S^2$ (formula en la que R indica el metal) á una temperatura tan elevada que se descomponga, 2 átomos de nitrógeno y 1 de sulfido carbónico $C S^2$ pasan al estado de gas, y queda $R C$ bajo la forma de una sustancia negra pulverulenta, muy inflamable. Brown ha observado ade-

mas que cuando la operacion se ejecuta con lentitud, y á una temperatura la mas baja á que pueda efectuarse la descomposicion, se obtiene el carburo en cristales compactos y transparentes; pero esta esperiencia no ha sido repetida ni confirmada por otros químicos.

Ademas, la mayor parte de las sales metálicas que contienen un ácido vegetal, dan por la destilacion seca carburos metálicos, en los que los metales se hallan combinados con el carbon en muchas proporciones.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL BORO.

Las combinaciones de los metales con el boro son casi desconocidas: la única que hasta el presente se ha ensayado producir es la de hierro, que describiré al tratar de este metal, cuya existencia es todavía muy problemática. Conócense dos métodos de preparar estas combinaciones: consiste el primero en unir por la fusion 1 átomo de óxido metálico con otro de ácido bórico, y en esponer en seguida la masa pulverizada á un calor rojo el mas intenso en una corriente de gas hidrógeno seco; porque á un calor mas débil no se obtiene mas que una mezcla de metal reducido y ácido bórico anhidro, que se puede separar por el agua. El segundo, consiste en mezclar 1 átomo de un metal que tenga mucha afinidad para el oxígeno con otro de ácido bórico, y someter la mezcla, al abrigo del aire, á una temperatura muy elevada, en cuyo caso podrá obtenerse una mezcla de boruro y de borato metálicos. Calcinando un metal en el perclorido bórico gaseoso, podrá quizá dar tambien origen á una mezcla de boruro y cloruro metálicos, ó á un boruro sin mezcla, si el cloruro que se forma es volátil; pero todavía no se han ensayado estos métodos. Calentando fuertemente una mezcla de borato metálico y polvo de carbon, se obtiene un carburo metálico mezclado con ácido bórico.

Segun Balmain, el carbono se trasforma en ácido carbónico á espensas del oxígeno del ácido bórico, y el boro en un compuesto de nitrógeno y metal, cuando se mezcla un cianuro metálico anhidro, tal como el cianuro potásico ó el zincico con el ácido bórico anhidro, exactamente en las proporciones convenientes para que el carbono del cianógeno forme ácido carbónico con el oxígeno del ácido bórico, y cuando se espona la mezcla, introducida en un crisol

38 COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL SILICIO.

de porcelana tapado y rodeado de polvo de carbon colocado en otro crisol de mas capacidad, á un calor rojo-blanco por espacio de mas de una hora. Los compuestos que Balmain ha obtenido por este medio eran blancos, fáciles de reducir á polvo é inalterables al aire; resistian enérgicamente á la accion disolvente y oxidante del agua y del ácido sulfúrico, del ácido nítrico y del agua régia; tampoco se descomponian á una temperatura poco elevada en el gas clorò; pero calentados en una solucion concentrada de hidrato potásico, ó introducidos en el hidrato potásico fundido, producian mucho amoníaco, oxidándose al mismo tiempo el metal y el boro. Estos compuestos parece prueban la existencia de un boruro de nitrógeno, que como el cianógeno, hace el papel de un cuerpo halógeno, el cual se distingue por la completa insolubilidad de sus compuestos en los vehículos líquidos.

COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL SILICIO.

Quando se mezcla un silicato metálico con carbon, en cantidad suficiente para reducir el óxido y el ácido silícico, y se espone la materia en un horno á un calor muy intenso, se obtiene un compuesto de metal y silicio en estado pulverulento, que por lo comun no se funde. Quando el metal no se halla oxidado y sí bajo la forma de polvo ó en limaduras, se le mezcla con ácido silícico y una cantidad de carbon suficiente para reducir este ácido, se obtiene por lo comun un boton metálico que contiene silicio, ó mas bien el metal fundido con el siliciuro metálico. Estas combinaciones se forman en proporciones variables. Si se emplea un exceso de carbon, la masa metálica resultará mezclada con carburo. Cuanta mayor es la cantidad de silicio con que se halla combinado el metal, tanto menor es su solubilidad en los ácidos. El silicio se oxida durante la disolucion; unas veces queda en estado gelatinoso, y otras bajo la forma de un polvo blanco. Todavía no se ha ensayado el medio de esponer los metales á la accion del fuego en contacto con el perclorido silícico. El perfluorido silícico no se descompone por este medio.

Segun Balmain, cuando se esponen á una temperatura elevada los cianuros metálicos, mezclados con el ácido silícico en una proporcion tal, que el carbono del cianógeno sea suficiente para formar ácido carbónico con el oxígeno del ácido silícico, se forman combi-

naciones del metal con el silicio y nitrógeno, análogas á los boronitruros que dejamos indicados.

COMBINACIONES DE LOS METALES ENTRE SI.

Las combinaciones de los metales entre si, son de dos especies: *combinaciones en proporciones definidas, y simples mezclas ó aleaciones.*

Las primeras parece tienen lugar entre la mayor parte de los metales, aunque no hayamos hallado siempre medio de separar la cantidad escedente de uno de los metales que ha sido empleada para obtenerlas. Los metales acidificables tienen mucha tendencia á combinarse en proporciones definidas con los que producen bases salificables; cuya tendencia está ordinariamente en proporción directa de la energía del ácido y de la base, que pueden producir los metales combinados, aunque esta regla tiene escepciones. Hé aquí por qué el selenio, arsénico, telurio, antimonio, etc., ofrecen combinaciones con los demas metales que se asemejan á los sulfuros y fosfuros metálicos, las que encontramos frecuentemente en la naturaleza, y aun algunas veces se hallan mezcladas con los sulfuros metálicos. Dáse á estas combinaciones los nombres de seleniuros, arseniuros, antimoniuros, etc., metálicos, cuidando siempre de enunciar primero el metal electronegativo. La mayor parte de estas combinaciones siguen en su formación las mismas leyes y proporciones que se observan en las de oxígeno y azufre; de modo que cuando se oxidan producen seleniatos, arseniatos, antimoniatos, etc., neutros. No es raro el que se combinen los metales electropositivos entre si, y que la combinación pueda ser separada por la cristalización. En este caso se encuentra ordinariamente: que los dos metales combinados, cuando se oxidan se combinan con una cantidad igual de oxígeno, ó si la distancia que les separa en la serie eléctrica es considerable, se combina el uno con doble cantidad que el otro.—Todas estas combinaciones químicas van acompañadas de aumento de temperatura. Cuando se funde el platino reducido á hojas delgadas, con el estaño, produce un calor extraordinario y superior al que se observa en la mayor parte de las oxidaciones. Cuando se mezcla repentinamente cobre y zinc fundidos, cada uno por separado, en las proporciones que constituyen el latón, se calientan hasta tal punto, que una por-

cion de la materia se halla lanzada del crisol. Para obtener las combinaciones de los metales en proporciones determinadas, en el mayor grado de pureza, nos servimos, bien sea de la facultad que tiene el compuesto de cristalizar, ó en ciertos casos de la mayor fusibilidad ó volatilidad que tiene uno de los metales, el cual en este caso debe ponerse en exceso. La naturaleza nos ofrece algunas de estas combinaciones en el reino mineral; tales son las de plata y mercurio, de plata y oro, de teluro y oro, de teluro y plata, de teluro y plomo, etc.

Quando se funden juntamente los metales, se mezclan al modo que el alcohol y el agua, ó como la cera y el sebo, y por el enfriamiento se solidifican sin separarse. Rudberg ha aleado el plomo y el estaño en diferentes proporciones, y ha observado la rapidez con que se enfrían, introduciendo un termómetro en la aleacion fundida: ha hallado por este medio que el termómetro, despues de haber bajado cierto número de grados, permanece estacionario por algun tiempo, aunque la aleacion no hubiese principiado á congelarse de un modo perceptible. Despues volvió á descender el termómetro, para quedar estacionario al tiempo en que toda la masa se solidificó. Este experimento prueba que existen combinaciones definidas entre los metales; porque la primera suspension del termómetro proviene de que se separa una combinacion menos fusible de los metales, que abandona su calórico latente á la aleacion todavia líquida. La aleacion que se solidifica despues, es tambien una combinacion definida. Cualquiera que sea la proporcion en que se fundan el estaño y el plomo, la combinacion fusible permanece la misma, segun los resultados obtenidos por Rudberg: esta combinacion se solidifica siempre á $+187^{\circ}$ y contiene 1 átomo de plomo y 3 de estaño. Pero la composicion de la combinacion que se separa primero, así como la temperatura á que el termómetro queda estacionario la primera vez, varian con la cantidad de los metales de la aleacion. Rudberg ha hallado una relacion enteramente semejante entre el zinc y el estaño, el bismuto y el último de los dos metales indicados, y el plomo y el bismuto; la diferencia solo se halla en los puntos de congelacion; y cualquiera que sean las proporciones de los metales aleados, la combinacion mas fusible es siempre la que se separa la última. De estos hechos resulta, que cuando se funden los metales y se deja enfriar la aleacion, se forma

una ó mas combinaciones en proporciones definidas, entre las cuales se hallan las mas y menos fusibles que los metales pueden producir. L. F. y A. F. Svamberg, que han continuado los experimentos de Rudberg, los han hecho extensivos á tres metales, que son: el zinc, estaño y plomo, y han llegado á resultados idénticos á los que acabamos de referir. Cualesquiera que fuesen las proporciones de los tres metales aleados, el último punto de congelacion era siempre invariable; es decir de $168,0$ y $+$ pertenecia á una combinacion de 1 átomo de zinc, 2 de plomo y 9 de estaño, que puede ser considerada como un compuesto de 1 átomo de cianuro estannico ($=1$ átomo de zinc $+$ 3 de estaño), y 2 átomos de plumburo estannico ($=1$ átomo de plomo $+$ 3 de estaño). Representando el zinc por Zn, el plomo por Pb y el estaño por Sn, puede espresarse esta combinacion por la formula $Zn Sn^3 + 2Pb Sn^3$, que se asemeja á una sal, en la que el estaño seria el cuerpo anfigeno, el zinc el radical de la base, y el estaño el del ácido. Lo que precede demuestra suficientemente que los metales se combinan entre sí, siguiendo las mismas leyes y en las mismas proporciones que con los metaloides.

Cuando los metales fundidos juntamente se solidifican á temperaturas muy diferentes, puede separarse el mas fusible de el que lo es menos despues de solidificado este. Esta operacion, que se conoce con el nombre de *licuacion*, se practica algunas veces en grande para separar los metales que se hallan mezclados.

Cuando se unen los metales entre sí, del mismo modo que cuando se combinan otros cuerpos, se observa algunas veces, que el volúmen disminuye, de tal suerte que el peso específico del compuesto es mayor que el de los elementos metálicos reunidos; por el contrario, otras veces hay aumento de volúmen, y el peso específico del cuerpo es menor que el de los elementos; pero no hay una ley bajo este respecto que pueda indicarnos si las moléculas se aproximan en proporcion de la afinidad con que se combinan. Esto explica las muchas anomalías aparentes que se observan en el peso específico de las aleaciones metálicas. Gellert y Kraft han hecho una larga série de investigaciones con este objeto, y han observado que los metales siguientes se condensan cuando se les funde juntamente: el oro con la plata, plomo, bismuto y zinc: la plata con el cobre, plomo, estaño, bismuto, zinc y antimonio: el plomo con el zinc, bismuto y antimonio: el mercurio con el estaño y plomo; y el bismuto con el antimo-

nio. Por el contrario, en las mismas circunstancias aumentan de volumen los metales siguientes: el *oro* con el cobre, hierro y estaño: el *platino* con el cobre: el *hierro* con el antimonio, bismuto y zinc; el *cobre* con el plomo: el *estaño* con el zinc, plomo y antimonio: el *zinc* con el antimonio, y el *mercurio* con el bismuto. El cobre y el bismuto no cambian de densidad.

Las aleaciones metálicas tienen por lo general mas tenacidad que los metales que las constituyen. Una aleación compuesta de doce partes de plomo y una de zinc, tiene una tenacidad doble que el zinc. Son tambien, casi sin escepcion, mas fusibles, por cuya propiedad se les usa para soldar. Las aleaciones metálicas que se preparan con este objeto se las conoce con el nombre de *soldadura*. Asi es que se suelda el *oro* con una aleacion de este metal y un poco de plata ó de cobre; la plata con la aleacion del mismo metal con cobre ó laton; el cobre con laton, etc.

Las aleaciones se oxidan con mas facilidad que los metales puros, y con frecuencia hasta el máximum. Este fenómeno debe atribuirse á el aumento de afinidad para el oxígeno que resulta de la tendencia que tienen á combinarse los óxidos entre sí. Una aleacion de estaño y plomo, calentada hasta el rojo, se inflama y continúa quemándose espontáneamente como la turba de mala calidad. La amalgama de potasio y mercurio produce en ciertas circunstancias potasa y óxido mercúrico rojo.

Los métodos, por medio de los cuales se puede descomponer las aleaciones, para separar los metales, son numerosos. Los daré á conocer al tratar de los metales en particular y al hacer la descripción general de la análisis química.

ESTADO DE LOS METALES EN LA NATURALEZA; MEDIOS DE SEPARARLOS DE SUS MINERALES, Y DE APRECIAR SU RIQUEZA.

Los metalés se encuentran debajo de la superficie de la tierra, en las montañas, y con menos frecuencia en los terrenos de sedimento, en la arena de los rios ó en el fondo de los lagos. Cuando se presentan bajo la forma metálica y en estado de pureza, se les llama *nativos*. Esto es raro: ordinariamente, como acostumbra á decirse, se hallan mineralizados por el oxígeno, el azufre ó el arsénico. Al-

gunas veces se les encuentra en estado de sales. Los minerales metalíferos reciben el nombre de *mineras*. Forman capas ó filones en las montañas, especialmente en los terrenos primitivos y de transición, en los que se hallan separados de la masa principal de la roca propiamente dicha, y mezclados con casi todas las especies posibles de minerales. El mineral más abundante de la mina recibe el nombre de *ganga* (matrix) de la minera. La cantidad del mineral varía en los diferentes puntos. Cuando el mineral forma filones, es todavía más variable que cuando constituye capas: la naturaleza ofrece bajo este respecto particularidades muy estrañas, cuya disposición traspasaría los límites de este tratado.

Los metales se extraen de los minerales por diferentes procedimientos, hé aquí el resumen. Si el mineral no es puro, hay que separar la ganga, á fin de no aumentar inútilmente las dificultades que ofrece la fusión del metal. Para esto se reduce el mineral á fragmentos y despues se le pulveriza ó tritura, operacion que se ejecuta por medio de máquinas particulares. En seguida, á fin de separar la ganga de los metales, se les lava con mucha agua; es decir, que por medio del agua se separan las partículas de la roca que son más ligeras, en tanto que permanecen las metálicas por ser más pesadas. Algunos minerales que contienen sulfuros ó arseniuros, cuya densidad es poco mayor que la de la ganga, y que por consecuencia no se les puede someter al lavado sin experimentar una pérdida considerable, se les funde con el auxilio de otros minerales muy fusibles; por cuyo medio se reduce la ganga á escorias, y bajo de ellas se halla reunido en el fondo del horno el sulfuro metálico fundido. El mineral desembarazado de la ganga por este medio cuanto es posible, se le separa del azufre y del arsénico; para lo cual se le tuesta por mucho tiempo, aumentando considerablemente la temperatura al terminarse esta operacion: el azufre y el arsénico se desprenden en gran parte bajo la forma de gas ácido sulfuroso y arsenioso, y el metal queda en estado de óxido. Es preciso durante la tostacion aumentar gradualmente el calor, á fin de que el mineral no se funda, y aún hay minerales que exigen se repita la operacion. Se ejecuta la tostacion en hornos particulares, ó amontonando el mineral al aire libre, sobre una capa de leña.

Despues de tostado el mineral, se le reduce en un horno á propósito, mezclándole antes con las sustancias llamadas *flujo*, y se le

coloca por capas dispuestas alternativamente con carbon. Los flujos tienen por objeto facilitar la fusion de la ganga que se halla todavía adherida, y el de disolver el óxido de hierro que todos los minerales contienen, y algunos en bastante cantidad. De esto resulta un vidrio particular, opaco y muy flúido, que se llama *escoria*. Se aviva el calor en estos hornos aumentando el tiro, ó por medio de fuelles. El óxido metálico se reduce por el carbon, y se desprende gas óxido y ácido carbónicos; de los cuales el primero se quema en la boca del horno con una llama voluminosa azul rojiza. El metal reducido que se reúne en el fondo del horno, debajo de las escorias, rara vez es puro; contiene otros metales y aun carbon, procedente del carbon empleado en su reduccion. La escoria fundida que cubre su superficie, impide el que se oxide en el horno. Este se halla dispuesto de modo que se puede dar salida por separado á las escorias y al metal, á medida que se acumulan.

Respecto á la purificacion de la masa metálica obtenida por este medio, varía segun el metal, y de ella hablaremos al esponer la historia de cada uno de ellos. Hay metales que no requieren se ejecuten todas las operaciones que acabamos de describir, y tenemos otros que exigen ciertas modificaciones en los procedimientos.

El arte de determinar en pequeño la cantidad de metal que existe en un mineral, asi como los fenómenos que deben presentarse cuando se le trata en grande, se conoce con el nombre de *docimasia*, la que se divide en docimasia por la via seca y por la via húmeda. Esta última, que es propiamente una especie de análisis, será descrita al tratar de la análisis química. La otra da resultados poco exactos, pero bastan para el objeto que nos proponemos. Consiste en imitar en pequeño las operaciones que se ejecutan en grande con el mineral. La porcion que se toma con este objeto, debe elegirse en cuanto sea posible, segun sus caractéres exteriores, en un mineral de mediana calidad, ó componerse de pedacitos de distintos puntos, y mezclarlos despues bien. Se principia por quebrantar el mineral, y despues se le pesa y separa la ganga lavándole con agua en una vasija apropiada. En seguida se le deseca y vuelve á pesar, y por la pérdida que experimenta se deduce la cantidad de ganga que contiene. Hecho esto, se tuesta el mineral en una vasija de barro á propósito, operacion que se ejecuta por lo regular en un horno de mufla, á fin de dejar libre acceso al aire, sin que en la masa pu e-

da caer ceniza ni polvo. Al principio se tapa la vasija en que se tuesta el mineral para no experimentar pérdida por la decrepitation que ocasiona el fuego, y se continúa la tostacion interin se advierte que el mineral disminuye de peso. Se anota la pérdida que ha experimentado; se le mezcla despues con carbon en polvo y con un flujo; se introduce la materia en un crisol y se le espone á el calor necesario para que se reduzca. El flujo que se usa comunmente es la potasa mezclada con bastante carbon, que se obtiene haciendo deflagrar una mezcla de dos partes de tártaro crudo y una de nitro. El resultado es lo que se conoce con el nombre de *flujo negro*, al que se añade ordinariamente en los ensayos un poco de sal comun, con objeto de que sea mas fusible. El álcali contribuye principalmente en este caso á la reduccion, porque parte del potasio se desprende en forma de vapor y reduce las particulas de óxido, que sin esto permanecerian en el mismo estado, por no hallarse en contacto íntimo con el carbon. Cuando se ha ejecutado bien el ensayo, el flujo presenta una superficie lisa despues del enfriamiento, y en el fondo solo se halla un boton metálico, que se pesa separándole antes de las escorias. Es casi inútil decir que en esta operacion deben emplearse balanzas muy sensibles. Una regla de la que nunca debemos apartarnos en esta clase de operaciones, es la de someter siempre el mismo mineral á dos ensayos sucesivos: si ambos dan el mismo resultado, son exactos; mas en el caso contrario hay que repetir un tercer ensayo para saber á cuál debemos atenernos.

PRIMERA DIVISION.

METALES ELECTROPOSITIVOS, CUYOS ÓXIDOS FORMAN LOS ALCALIS Y LAS TIERRAS.

Antes de proceder al exámen de cada uno de los metales electropositivos en particular, voy á dar algunas nociones generales, respecto á las sustancias llamadas *tierras* y *álcalis*, que facilitarán su estudio.

La mayor parte de estos cuerpos poseen en tan alto grado las propiedades que distinguen á las bases salificables, que podemos considerarlos como el prototipo de lo que entendemos cuando hacemos uso de la palabra *base*. Antes de que su composicion fuese

conocida, en cuya época se les consideraba como cuerpos simples, los dividian los químicos en tres clases que denominaban *álcalis*, *tierras alcalinas*, y *tierras propiamente tales*. Algunos formaron con las dos primeras una clase, con el nombre comun de *álcalis*. Nosotros seguiremos por ahora la division primitiva.

a. *Alcalis*. Hay cuatro que son: la potasa, la sosa, la litina y el amoniaco; á este se le denomina tambien *álcali volátil*, en contraposicion á los otros tres que se les llama *álcalis fijos*. Además, el amoniaco no está compuesto del mismo modo que los otros álcalis, como lo manifestaré más adelante al describir esta sustancia; pero tiene tanta analogía con ellos, respecto á sus propiedades, que no se le puede separar.—Antiguamente se designaban comunmente los álcalis con el nombre de *sales lixiviales*, porque la potasa y la sosa se estraen de las cenizas de los vegetales, y porque se da comunmente el nombre de *lejía* á la solucion de las cenizas en el agua.

b. *Tierras alcalinas*. Son tambien en número de cuatro: la barita, estronciana, cal y magnesia. Difieren de los álcalis por su poca solubilidad en el agua cuando son puras, y por la insolubilidad de sus carbonatos neutros.

c. *Tierras propiamente tales*. Comprende cinco que son: la alumina, glucina, itria, zircona y torina. Antiguamente se colocaba tambien en esta clase la sílice, que ya hemos dado á conocer con el nombre de *ácido silícico*.

Los álcalis y tierras alcalinas se distinguen por diferentes caracteres de que carecen las otras bases salificables; los que indican son unas bases mas enérgicas. Estos caracteres son:

1. ° Un sabor particular, llamado alcalino, y la propiedad mas ó menos pronunciada de disolver y destruir las materias animales, y aún la piel; pero no la poseen sino cuando se hallan en estado de pureza, en el que se les designa con el epíteto de *caústicos*, de *καυστικός* urente. Esta denominacion es de un uso muy frecuente y se emplea de preferencia para indicar que el álcali ó la tierra se hallan libres de toda combinacion con los ácidos. En contraposicion, se daba antiguamente á los carbonatos el nombre de álcalis *dulcificados*, los cuales, si bien tienen un sabor lixivial, carecen de causticidad. Se dice que se *caustifica* un álcali cuando se le priva del ácido carbónico, sin reemplazarle con otro ácido.

El amoniaco tiene un olor que le es peculiar. Por el contrario,

Los álcalis fijos son inodoros á la temperatura ordinaria; pero sus disoluciones concentradas é hirviendo, y los vapores que se desprenden cuando se calientan las tierras alcalinas cáusticas con el agua, tienen un olor débil, pero característico, que es comun á todas ellas. La adición de una materia orgánica aumenta este olor y le hace experimentar algun cambio, en cuyo caso se designa con la denominacion de olor de lejía.

2.º La propiedad de enverdecer varios colores vegetales azules ó rojos, tales como el principio colorante de la violeta, de la lombarda, de la rosa rubra, etc.; de hacer pasar diferentes colores rojos al azul, tales como el tornasol y el del palo de Fernambuco enrojados por los ácidos; en fin, de dar un color pardo á ciertos colores amarillos, tales como la cúrcuma, el de ruibarbo y palo de Brasil. El óxido plúmbico y sus subsales participan de estas propiedades, aunque en menor grado.

Algunos de los álcalis, las tierras alcalinas y la alumina combinadas con el ácido silícico, y con menos frecuencia con el carbónico y sulfúrico, constituyen principalmente la masa de nuestro globo; al menos segun podemos juzgar por lo que hasta el dia sabemos, acerca de la constitucion de la costra sólida de él.

Como los álcalis y las tierras eran conocidas mucho tiempo antes de que se descubriesen sus radicales metálicos, los nombres de los nuevos metales se han derivado de los que tenían estas sustancias añadiendo la terminacion en *io*. Algunos químicos han creído, que para ser consecuentes, era preciso cambiar los nombres antiguos de los álcalis y tierras, y modificarlos segun las nuevas denominaciones dadas á sus metales, y que debería decirse óxido potásico, en vez de potasa, y óxido cálcico, en lugar de cal. Pero es de creer, que el deseo dellamar la atención creando nombres á falta de otro medio, sea mas bien la causa de estas alteraciones que la de ser consecuentes á un principio.

La aplicacion rigorosa de estos principios exigiria tambien que al agua se la diese la denominacion de óxido hídrico; pero nadie ha pensado llevar tan adelante la observancia de las reglas. Además, los nombres de los álcalis y de las tierras son bien conocidos, breves y difíciles de confundir; creo tanto mas á propósito el conservarlos, cuanto que estos compuestos forman una clase de cuerpos perfectamente distintos de los demas óxidos metálicos por sus

propiedades, y que la mayor parte de ellos, asi en la teoría de la química como en la práctica, juegan un papel mas interesante que los metales y los óxidos metálicos de las demas secciones.

1. DEL POTASIO.

(*Kalium.*)

Humphry Davy, de quien ya hemos indicado varias veces los importantes servicios que ha hecho á la química, observó á fines del año de 1807, que cuando se pone el hidrato potásico rociado con un poco de agua sobre una lámina de platino puesta en comunicacion con el polo positivo de una poderosa pila eléctrica, por lo menos de ciento cincuenta pares de placas del diámetro de cuatro á cinco pulgadas, y se dirige un hilo de platino del polo negativo á la potasa, se ven al rededor de la estremidad del hilo una multitud de globulitos metálicos semejantes á los del mercurio, pero que algunas veces se inflaman y queman. Estos globulitos son el radical metálico de la potasa ó sea el *potasio*.

Se obtiene mas fácilmente y en mayor cantidad con las pilas eléctricas ordinarias, haciendo uso del mercurio como conductor negativo, y vertiendo sobre él una disolucion muy concentrada de potasa cáustica, en la cual debe haber una porción sin que se pueda disolver. La afinidad química del potasio para el mercurio obra en este caso de un modo tan poderoso, que el óxido del primero se reduce aún por las pilas de veinte pares de placas, de un diámetro que no esceda de pulgada y media. El mercurio se espesa poco á poco, y se observa que se producen cristalitos metálicos cuya forma parece ser la cúbica, que son una combinacion de mercurio y potasio. El conductor positivo debe ser de oro ó platino, á fin de que el álcali no le disuelva. Este método tiene el inconveniente de que el producto se halla unido al mercurio, cuya combinacion llamamos amalgama, la cual aun estando sólido solo contiene una pequeñísima cantidad de potasio.

Se obtiene el potasio en mayor cantidad sin recurrir á la electricidad, fundiendo el hidrato potásico con el hierro á la temperatura del rojo blanco. Este método ha sido inventado por Gay-Lussac y Thénard.

Este químico describe la operacion del modo siguiente: Se toma

un cañon de fusil limpio en su interior y bien seco. Primero se aplica el calor en C' (lám. IV, fig. 12,) hasta enrojecerle, y despues en B', á fin de poderle encorvar como se vé en la figura (1). Entonces se le cubre desde B'' hasta C'' con una capa de unas nueve líneas de espesor de un lodo hecho con cinco partes de arena y una de tierra refractaria; se deja á la sombra por espacio de cinco ó seis dias para que se seque el lodo, y si se forman grietas se las cubre con lodo reciente. Pasado este tiempo, se le espone al sol ó á una temperatura poco elevada para terminar la desecacion. Despues de bien enlodado el cañon, se le llena desde B' hasta C' con virutas de hierro ó alambre de este metal rodeado en espiral, ó en fragmentos de la longitud de tres á seis líneas: se le coloca en un horno de reverbero, y se le sujeta con pedazos de ladrillo y un lodo semejante al de que se ha hecho uso para cubrirle (fig. 13). Entonces se coloca hidrato potásico en la parte del cañon que intermedia entre B' y A', y se adapta por una parte á la estremidad superior A un tubo de vidrio encorvado, cuya abertura se halla tapada por el mercurio contenido en el vaso M, en que se sumerge, y á la inferior un pequeño recipiente de cobre, G G', H H' (fig. 12 y 13), formado de dos piezas que ajustan exactamente y pueden separarse con facilidad. Este recipiente está colocado sobre un sosten L. Su orificio G G' que está vuelto hácia el cañon, se le adapta herméticamente al tubo D'', y al otro H H' se fija un tapon provisto de un tubo de vidrio encorvado I. Debajo de la parte del cañon A' B', y como á la distancia de una pulgada, se coloca una rejilla de hierro en forma de media caña E'. El horno debe estar dispuesto de tal modo que el cañon de un fuelle vaya á parar debajo de la rejilla (lo que no está indicado en la figura con objeto de que no aparezca confusa), ó bien dos que se hallen colocados en puntos opuestos del horno, que terminen junto á la parte media enlodada del cañon. Estos dos tubos deben partir de un solo fuelle.

Dispuesto el aparato en esta forma, se llena el horno de ascuas

(1) Puede ejecutarse tambien esta operacion en frio, llenando el cañon con plomo fundido, y cuando este metal se ha solidificado doblarle con precaucion, golpeándole con un mazo; despues se funde el plomo para extraerle.

y carbon: se coloca un lienzo mojado en B' para que el cañon no se caliente demasiado y no se funda el hidrato. Tan luego como el cañon se halla bien enrojecido, se pone en accion el fuelle para aumentar la temperatura todo lo posible. Entonces se quita el lienzo colocado en B', y se funde el hidrato contenido en B' y B'', poniendo ascuas poco á poco sobre la rejilla y en bastante cantidad, para rodear esta parte del tubo. El hidrato se funde y corre á B, en donde se halla en contacto con el hierro á una temperatura muy elevada: este se oxida; parte á espensas del oxigeno del agua del hidrato potásico, y parte con el del óxido potásico; de lo que resulta un desprendimiento de hidrógeno y de vapores de potasio, que pasan al recipiente de cobre por la estremidad inferior de cañon. El potasio se condensa; ya sea en la estremidad C D del cañon, del que pasa en forma líquida en el recipiente, ó bien en este último, y el hidrógeno se desprende por el tubo I. Algunas veces arrastra potasio no condensado, que le hace nebuloso, y en este caso llega á inflamarse. La reduccion del potasio por el hierro parece ser debida á que se forma una combinacion de potasa y óxido ferroso, para cuya produccion el agua del hidrato no puede suministrar bastante oxigeno; de modo que una porcion de la potasa tiene que abandonar el suyo. Hé aquí por qué es preciso emplear en esta operacion un hidrato que haya sido fundido hasta el rojo poco tiempo antes, en un crisol bien tapado; porque basta la pequeña cantidad de agua que puede ser desalojada á esta temperatura, para impedir la produccion de potasio, y que solo se desprenda hidrógeno.

Para conocer si la operacion marcha bien, es preciso fijar constantemente la atencion en el desprendimiento del gas. Si este es nebuloso, pasa demasiado hidrato fundido y la operacion va demasiado acelerada. Si el gas se desprende con lentitud, lo que se conoce fácilmente sumergiendo la estremidad del tubo I en petroleo, indica que no hay hidrato en la parte B' B''; entonces se rodea la porcion del cañon que intermedia entre B'' y B''' con ascuas, y se continúa del mismo modo que antes. La operacion se halla terminada cuando habiendo calentado igualmente la parte que intermedia entre B''' y A' ha pasado el hidrato al punto en que se hallan las virutas de hierro, y cesa el desprendimiento de gas. Llegada esta época, se cierran las aberturas A é I con tapones y lodo; se saca el cañon y se le deja enfriar. El potasio se halla en el recipiente G G'

HH': se separa la parte **G G'** de la otra **HH'**, y se extrae el metal por medio de una varilla de hierro encorvada, empapada previamente en petróleo destilado, y se le conserva del modo que indicaré despues.

Ocurre algunas veces que, en el curso de la operacion, el desprendimiento del gas cesa repentinamente en **I**, y sale por **A**. Esto indica que el aparato se ha obstruido; lo que consiste en que el calor no ha sido bastante fuerte para descomponer el hidrato potásico y este se ha solidificado. En este caso es preciso poner un poco de fuego al rededor de la parte **G''** del cañon para fundir el hidrato, y si no se consigue suspender la operacion. Tambien ocurre otras veces que no se desprende gas por **I** ni por **A**: esto prueba, que el lodo se ha fundido ó hendido, que el cañon, en contacto inmediato con el carbon, se ha convertido en fundicion, y se ha perforado, y que el potasio y el hidrógeno se marchan por el agujero. En tal caso la operacion se ha malogrado y es preciso suspenderla.

La cantidad de potasio que se obtiene por este medio asciende próximamente á la cuarta parte del peso del hidrato empleado. El resto, que constituye próximamente los dos tercios de este último, queda combinado con el óxido ferroso. Esta combinacion adhiere fuertemente á las paredes del cañon, del que no se la puede separar sino con dificultad, por ser insoluble ó casi insoluble en el agua. Su naturaleza química no ha sido examinada todavía como merece. Parece es una combinacion definida de subóxido férrico y subóxido potásico en tal proporcion, que el oxígeno del primero es un múltiplo de el del último. Si esta combinacion estuviese formada de potasa y óxido ferroso, se descompondria por el agua; porque la potasa tiene mas afinidad para este líquido que para el óxido ferroso, el que por otra parte se combina fácilmente con el agua para formar un hidrato.

No puede deducirse la composicion de este residuo por la cantidad de potasio que se obtiene; porque una parte de este se desprende con el hidrógeno en estado de vapor, y no se puede recoger todo el potasio reducido. Sin embargo, si 100 partes de hidrato potásico dan 23 de potasio, obtenemos la tercera parte del contenido en el hidrato. Suponiendo ahora que se hayan empleado 3 átomos de hidrato potásico, se hallará que el hierro se ha convertido en subóxido á espensas de 3 átomos de agua y de 1 de potasa, interin

que los otros 2 átomos de potasa se han trasformado en subóxido potásico. En esta operacion es preciso que el hierro se halle en exceso, y que por lo menos sea un triplo de la cantidad del hidrato potásico. Para impedir los malos efectos que pudiera producir el óxido de hierro que se halla en la superficie interior del cañon y sobre el hierro que contiene, se puede, despues de haberle calentado, hacer pasar gas hidrógeno que atravesase antes por un tubo que contenga cloruro cálcico, hasta que no se condense agua en el tubo I, en cuyo caso se introduce el hidrato potásico. El gas hidrógeno reduce el óxido de hierro al estado de hierro metálico, y el agua formada es arrastrada por el gas hidrógeno.

Brunner ha perfeccionado despues este procedimiento hasta tal punto, que se pueden obtener con menos gastos cantidades de potasio más considerables que por el método de Gay-Lussac y Thénard. Se introduce en una retorta de hierro forjado tártaro carbonizado (mezcla íntima de carbonato potásico y carbon, producida por la descomposicion del ácido tártrico), mezclado con $\frac{1}{14}$ del peso del tártaro de carbon vegetal, que tiene por objeto impedir que la masa se funda, porque entonces hay esposicion de que pase al cuello de la retorta, que se solidifique y le obstruya. Se enrojece la retorta en un buen horno de manga, y se sumerge el tubo de aquella, que debe tener una direccion casi perpendicular, en petroleo, colocado en una vasija convenientemente dispuesta. Durante la operacion se desprende una cantidad considerable de gas, y al mismo tiempo se deposita el potasio en el cuello de la retorta, ó pasa gota á gota al petroleo. Brunner asegura que el tártaro da por este medio tres por ciento de su peso de potasio.

Los vasos de que puede hacerse uso con mas ventaja en esta operacion, son los de hierro forjado que han servido para contener el mercurio del comercio; pero es preciso calentarlos primero hasta el rojo blanco para desalojar el mercurio que pudiera haber quedado en ellos, y que no se llega á espulsar completamente, sino soplando con un fuelle de mano el vaso enrojecido; por cuyo medio se espulsan los vapores. En seguida se llena el vaso de una masa obtenida carbonizando el tártaro crudo, ó quemando una mezcla de dos á tres partes de tártaro crudo y una de nitro, á la cual se añade todavía de $\frac{1}{8}$ á $\frac{1}{10}$ de su peso de carbon en polvo. Al orificio del vaso, que debe estar provisto de una rosca, se atornilla una porcion

de un cañon de fusil de la longitud de seis á ocho pulgadas, que sirve para conducir los productos volátiles. Si el cañon ajusta bien, no hay necesidad de que tenga rosca. Dispuesto en esta forma, se coloca el vaso horizontalmente en un horno de manga: la estremidad posterior se halla apoyada sobre un ladrillo, como lo indica la fig. 14, lám. IV, en la que A representa el vaso de hierro lleno de la masa potásica y B un ladrillo refractario que le sostiene. Es muy ventajoso tambien colocar entre la pared del horno y el fondo del vaso un pedazo de ladrillo que le sujete, é impida varie de sitio durante la operacion. Cuando se ha desprendido toda la humødad y la masa se halla ligeramente enrojecida se enrosca el tubo C, al que da paso un agujero que con este objeto se ha practicado en el horno. Si la rosca no ajusta exactamente, se cubre la juntura con un poco de lodo arcilloso. El tubo C no debe tener mas longitud que la necesaria para atravesar la pared del horno, y poder ser adaptado á un recipiente (1) Cuando se observa que se desprenden vapores verdes de la masa candente, es prueba de que principia la reduccion: entonces se adapta un recipiente formado de láminas de cobre (lám. V, fig. 1), que se compone de dos piezas. D es la parte superior de un paralelepípedo de poco grueso, de la altura de unas diez pulgadas y cinco á seis de ancho en un sentido, y de diez y ocho líneas á dos pulgadas en el otro, y abierto por la parte inferior. Mirado por el lado *a* se observa que está dividido interiormente en dos partes iguales, hasta los dos tercios de su altura, por un tabique que tiene por objeto prolongar el espacio que ha de recorrer el gas, y dirigirlle hácia la parte inferior. En cada uno de los lados estrechos tiene en la parte superior un tubo corto; de los cuales el uno *d*, recibe el tubo adaptado al vaso de reduccion; por lo que debe ajustar exactamente: al opuesto *a* se adapta un tapon que da paso á una varilla delgada de hierro *ee* que atraviesa el tabique *bb* por un agujero practicado al efecto. Esta varilla tiene por objeto el introducirla en el tubo conductor, cuando hay que desobstruirle. La figura 2 representa el mismo pá-

(1) Para que el tubo tenga la menor longitud posible, es preciso que la pared del horno sea en este punto mas delgada que en los demas; esto se consigue adaptando una chapa de hierro gruesa ó un pedazo de un crisol grande de plombagina.

ralelipédo mirado por uno de sus lados mas estrechos, á fin de demostrar como un pequeño tubo *g* soldado en la parte mas ancha da salida al gas. Para esto se adapta á este tubo un tapon por el que atraviesa otro tubo de vidrio encorvado, un poco ancho, que se puede sumergir cuando se quiere en el vaso *G* que contiene petroleo. *E*, es otro vaso paralelipédo formado de láminas de cobre, al cual ajusta exactamente *D*; de modo que se le puede sumergir hasta el fondo. Se vierte petroleo en este vaso hasta que suba á algunas pulgadas. La juntura *d* se cubre con lodo de aceite de linaza, y con el mismo se da tambien á la que hay entre *D* y *E*, para impedir entre el agua ó salga el petroleo por ella. *E*, se halla sumergido á su vez en el vaso *F* lleno de agua fria, la que se renueva con frecuencia ó se enfria con hielo. La fig. 2, lám. V, representa el aparato montado visto por delante, y la 14, lám. IV, mirado de alto en bajo. Es preciso tambien en esta operacion observar con cuidado el desprendimiento del gas, porque cuando cesa es prueba de que el tubo del vaso de reduccion se ha obstruido, y para dejarle espedito se hace uso de la varilla de hierro *e e*, de la cual la parte que entra en el aparato termina en una especie de taladro muy cortante, que se hace penetrar en el tubo cuando disminuye el desprendimiento de gas. Es preciso hacer una señal en esta varilla para conocer cuándo ha entrado lo ba stante en el aparato.

La accion química por medio de la cual se reduce la potasa en este caso es muy complicada, y todavía no ha sido suficientemente estudiada. Solo una corta cantidad de potasio se reduce al estado metálico: gran parte de él se convierte en una masa negra infusible que pasa con el metal, y es la causa de que se obstruya el tubo. La cantidad de esta materia suele variar en las diferentes operaciones, y parece guarda cierta proporcion con la del carbon en polvo añadido. Si la varilla de hierro no terminase en un taladro, por medio del cual se puede perforar la masa, no tardaria en obstruirse completamente el tubo. En este caso es preciso separar el fuego; para lo que el horno debe estar dispuesto de un modo tal que las barras de hierro que forman la rejilla puedan quitarse pronto y de una vez siempre que sea necesario, á escepcion de las dos de en medio sobre las cuales está apoyado el aparato; entonces las ascuas caen en el cenicerø. Cuando el vaso se ha enfriado un poco, se separa el recipiente y se perfora el tubo con un taladro fuerte mojado

en petroleo. Debemos abstenernos, al ejecutar esta operacion, de que penetre hasta la masa la menor porcion de agua, porque podria haber una violenta esplosion, que lanzaria una parte de la masa ardiendo fuera del vaso, y arrebataria el taladro de las manos de operador, que correria riesgo de quemarse. Desobstruido el tubo se vuelve á montar el aparato en la misma forma que estaba, y continúa la operacion.

Cuando sin estar obstruido el tubo, no se desprende gas alguno, la operacion está terminada. El vaso de reduccion se encuentra entonces vacío, ó solo contiene un exceso de carbon ó de carbonato potásico, en union con las sales que no se descomponen en este caso, tales como el sulfuro, cianuro y cloruro potásicos. El potasio se encuentra reunido en el fondo del recipiente que contiene el petroleo. Si la operacion se ha ejecutado bien, la mayor parte del producto es potasio metálico, que se presenta en glóbulos mas ó menos gruesos, y en masas redondeadas, de color gris aplomado. Entre estos glóbulos se halla una materia, en parte pulverulenta y en parte aglomerada, que procede de la perforacion del tubo obstruido.

La mayor parte del potasio, procedente del tártaro y del nitro se desprende con el gas en un estado de combinacion desconocido hasta el dia. Esta combinacion gaseosa se quema con una llama blanca algo rojiza, y deposita potasa. Se deposita tambien una materia blanca, gris, y aun á veces negra, de la que hablaré mas adelante, que por la accion del aire toma un color verde y se inflama; puesta en contacto con el agua, adquiere un viso rojizo. Lo que hace que este procedimiento sea tan ventajoso, es que las sustancias de que hacemos uso son de poco valor, y ademas puede ejecutarse bastante en grande para obtener de una vez, de cuatro á cinco onzas de potasio.

El potasio que se halla condensado en el petroleo contiene siempre una materia negra, de la cual una parte ha quedado íntimamente unida por la fusion. Se le separa de ella colocándole en un pedazo de tela fuerte empapado en petroleo, formando con él una muñeca, sumergiendo esta en petroleo que se calienta á $+65^{\circ}$, y forzando el metal á que atravesase las mallas de la tela por medio de unas pinzas que se aprietan con un tornillo: el potasio fundido pasa en forma de glóbulos brillantes que se reunen. Sin embargo, el

potasio así obtenido contiene todavía carbon, del que se le priva, destilándole en una retorta de hierro. A falta de retorta de este metal puede ejecutarse la operacion en una de porcelana ó de vidrio; pero en este caso se forma una porcion de potasa á espensas de los elementos de la retorta. El vaso destilatorio que llena mejor el objeto, es una bola resistente de hierro forjado, provista de un cuello largo del mismo metal, que se estrecha en su parte interior formando un cono, y cuyos lados se inclinan bajo un ángulo de 8 á 10°. A este cuello se suelda un cañon de hierro, al que se da previamente la forma que tiene el cuello de una retorta. Se introduce el potasio en la bola y se vierte petroleo sobre él, á fin de ponerle á cubierto de la accion del aire: se adapta el cuello, procurando que éntre por frotacion, y á la estremidad de este un recipiente con petroleo en bastante cantidad para que cubra el orificio de la retorta. Se calienta primero ésta suavemente hasta que el petroleo principie á destilar, y despues se aumenta progresivamente la temperatura hasta llegar á la mas elevada que puede producirse en el horno; en cuyo caso el potasio cae á gotas en el petroleo y se condensa en el recipiente. De tiempo en tiempo, se golpea ligeramente el cuello de la retorta para que se desprenda el potasio y pase al recipiente. Cuando la retorta está candente y no destila mas, la operacion se halla terminada. Con frecuencia, queda un poco de potasio en el cuello de la retorta, del que se le separa por medio de un alambre grueso y encorvado humedecido en petroleo, y se le recibe en una masa de este líquido. La materia que queda en la retorta es negra y porosa, y cuando se la echa en agua, produce el carburo de hidrógeno de que hemos hecho mencion. Segun esto, esta materia es un compuesto de potasio y de carbono.

La materia negra de que se separa el potasio, da nueva cantidad de este metal cuando se la somete á la destilacion, á un calor rojo, en la forma que hemos indicado; pero se la puede destinar tambien á otros usos, tales como para la preparacion de los ácidos rodúico y crocónico, como ya queda dicho.

La preparacion del potasio es una de las operaciones que apenas se ejecutan en los laboratorios de los químicos: se prepara en grande en las fábricas de productos químicos, y el que carece de los medios para obtenerle por sí, le puede adquirir en el comercio á un precio inferior al que le costaria si le preparase.

El potasio se asemeja bastante al mercurio por su aspecto: es semi-fluido á $+15^{\circ}$, mas flúido á $+40^{\circ}$ y completamente líquido á $+55^{\circ}$, á cuya temperatura los glóbulos pequeños se reúnen unos á otros. A $+10^{\circ}$ es maleable y tiene el brillo del acero pulimentado; á 0° es quebradizo y tiene una estructura cristalina.

Segun los indicios de cristalización que hasta ahora se han observado, se puede creer que el potasio cristaliza en las formas del sistema regular. Pleysschl dice ha obtenido en una ocasion, en la destilacion del potasio, una pequeña cantidad, que estaba adherida á el cuello de la retorta, cristalizada en cubos. A una temperatura próxima á el rojo entra en ebulicion, se volatiliza y convierte en un gas de un color verde hermoso, que se condensa en gotitas sobre los cuerpos frios. Su peso especifico á $+15^{\circ}$, cuando está perfectamente puro, es=0,865.

Segun de Bonsdorff, el potasio conserva su estado metálico á la temperatura ordinaria de la atmósfera, tanto en el oxígeno como en el aire atmosférico, si uno y otro se hallan exentos de ácido carbónico y gas acuoso; pero cuando el aire atmosférico contiene humedad y ácido carbónico, se oxida poco á poco sin ofrecer ningun fenómeno luminoso. Cuando se le calienta hasta el punto en que se volatiliza, se inflama y experimenta una viva combustion; la chispa eléctrica le inflama tambien. De todos los cuerpos conocidos es el que tiene mas afinidad para el oxígeno, de suerte que es difícil conservarle sin que se oxide algun tanto. A una temperatura elevada reduce casi todos los cuerpos oxidados que se conocen. Cuando se le calienta suficientemente se inflama y quema en todos los gases que contienen oxígeno, tales como los óxidos nítrico y nitroso, el ácido carbónico, el óxido carbónico, etc. Puede tambien inflamarse y arder en el gas sulfido hidrico, gas fosfuro dihidrico, gas ácido clorohidrico, etc. Ordinariamente se le conserva en frascos tapados, sumergido en petroleo. El petroleo de que se hace uso con este objeto, debe estar exento de humedad, en cuyo estado se le obtiene poniéndole por espacio de algunos dias en un frasco tapado que contenga gruesos fragmentos de cloruro cálcico. Este método de conservar el potasio es incómodo, porque es difícil separar el petroleo que le adhiere; pero se conserva muy bien, tanto que tengo pedazos guardados en esta forma hece ya veinte años. El aceite se espesa y forma sobre el metal una masa blanda de color pardo, de-

bida á la potasa producida por el oxígeno del aire, que se introduce en el frasco cada vez que se destapa. Cuando se quiere hacer uso del potasio, se le purifica fácilmente separando primero la mayor parte de la materia jabonosa, introduciéndole en seguida en un tubo de vidrio que termine en punta, y comprimiéndole por medio de una varilla rodeada de estopa mojada en petróleo. Se calienta el tubo en medio del petróleo hasta que se funde el potasio, y cuando se quiere hacer uso de él, se saca el tubo y se baja la varilla á fin de que el metal caiga con todo su brillo en el punto que se ha de emplear.

Si se calienta el potasio en una atmósfera de gas *hidrógeno*, este disminuye de volumen y adquiere la propiedad de inflamarse al aire, ínterin permanece caliente; pero á medida que se enfria, se condensa el potasio, y el gas deja de ser inflamable. Esto nos demuestra al parecer que el potasio no se combina químicamente con el hidrógeno como creen muchos químicos. Gay-Lussac y Thénard han observado que cuando se le calienta en el gas hidrógeno hasta una temperatura inferior á la del calor rojo, absorbe este gas y se convierte en una masa pulverulenta de color gris, que mezclada con mercurio desprende gas hidrógeno, ínterin que el potasio se une al mercurio, cuya amalgama echada en el agua da una cuarta parte mas de gas hidrógeno que el potasio deshidrogenado; esta masa se inflama espontáneamente en el gas oxígeno y en el aire. Está compuesta de 3 átomos de potasio y 1 equivalente ó 2 átomos de hidrógeno. Segun Jacquelin, que ha demostrado la propiedad que tiene el potasio de absorber el gas hidrógeno, esta absorcion solo tiene lugar en ciertos límites de temperatura, fuera de los cuales estos cuerpos se separan por efecto del calor; pero se reproduce la absorcion tan pronto como vuelve á disminuir la temperatura. Jacquelin ha utilizado esta propiedad para separar pequeñas cantidades de hidrógeno y nitrógeno.

Cuando se pone el potasio en contacto con el agua se inflama, y quema con una llama roja. Si se echa un pedazo en la superficie del agua, corre por ella bajo la forma de un glóbulo enrojecido; al extinguirse la llama deja un globulito trasparente, que desaparece produciendo una especie de chasquido: esto depende de que la potasa fundida hace una ligera esplosion, por efecto del calor puesto en libertad al combinarse con el agua. Al ejecutar este experimento, es

preciso tener en la mano una campana invertida, para cubrir con ella el globulito trasparente al tiempo que se apaga la llama; la explosion que se observa dentro de la campana no es violenta ni peligrosa, pero sin esta precaucion las gotitas de lejía cáustica proyectadas, estropean la ropa y pueden ofender gravemente los ojos.

Cuando se echa el potasio sobre hielo, se inflama tambien y se mueve de un modo irregular. El mismo fenómeno se observa con un papel humedecido teñido con ruibarbo ó curcuma, en el que se nota la direccion que el glóbulo ha llevado por una línea de color pardo, que indica la reaccion del álcali. La llama que se observa en esta combustion es debida casi únicamente á el gas hidrógeno, á causa de que el potasio se quema á espensas del agua.

Si se echa un fragmentito de potasio sobre mercurio cuya superficie esté humedecida, por ejemplo, cuando se echa el aliento, la humedad condensada es rechazada en el acto, y el mercurio aparece brillante hasta una distancia considerable del potasio. Este se agita en la superficie del metal, con un movimiento giratorio continuo, y se convierte en hidrato potásico sin desprendimiento de luz. Quanto mas disminuye el glóbulo, tanto mas vuelve á aumentarse la humedad esparcida en la superficie del mercurio; de suerte que termina por no moverse sino en los limites de un círculo muy estrecho, y en el momento en que desaparecen los últimos indicios de potasio la superficie del mercurio se halla cubierta de una capa delgada de hidrato potásico disuelto en el agua que ha atraído del aire. El movimiento del potasio parece ser un efecto de su oxidacion por la humedad: se cree que provenga del desprendimiento de gas hidrógeno, y que sea análogo al que se observa euando se inflama el alcanfor sobre el agua. Este movimiento se manifiesta en todos los gases húmedos, aun en los que no contienen oxígeno; pero no se produce en los que están perfectamente exentos de agua, ni en el aire y el oxígeno secos.

El peso atómico del potasio es 489,916: su fórmula se representa por el signo K.

El potasio forma tres óxidos que son: un subóxido, un óxido y un sobreóxido.

1.º SUBOXIDO DE POTASIO.

El subóxido de potasio se obtiene calentando el metal en un

aire que no contenga la suficiente cantidad de oxígeno para convertirle en potasa, ó esponiendo una mezcla de una parte de potasio y 4 y $\frac{1}{8}$ de hidrato potásico á una temperatura que no esceda de $+300^{\circ}$. Se le obtiene tambien mezclado con silicio, calentando el potasio en vasos de vidrio, cuyos principios constituyentes, la potasa y el ácido silícico, se descomponen. Interin este subóxido está caliente tiene un color rojo agrisado, pero despues de frio le adquiere gris. Calentado en el aire se inflama con facilidad y frecuentemente á una temperatura de $+20$ á $+25$ grados: arde á una temperatura inferior al calor rojo y se convierte en sobreóxido potásico. En contacto con el agua se oxida á espensas de esta con produccion de hidrógeno, pero sin inflamarse. Calentado en el vacio sobre el platino ó sobre el hierro, hasta el rojo blanco, se descompone, y resulta potasio que se volatiliza y potasa que permanece. Todavía no se conoce bien su composicion: presúmese que el potasio se halla combinado con la mitad del oxígeno contenido en la potasa. Si esto es así, 2 átomos de potasio se hallan combinados con 1 de oxígeno cuya fórmula es K^2O ó K .

2.º ÓXIDO POTÁSICO.

Potasa.

La potasa se encuentra en la naturaleza como parte constituyente de varias materias y en ciertos cuerpos orgánicos. Existe en los minerales que mas abundan; tales como el feldespato y la mica el primero contiene $\frac{1}{6}$ de su peso y la segunda una cantidad variable que por lo comun asciende á $\frac{1}{12}$. Sin embargo, el método mas comun de prepararla, consiste en estraerla de las cenizas de los vegetales que quemamos en nuestros fogones, de las cuales se obtiene en grande para las necesidades del comercio, en el que se la conoce con el nombre de potasa, y de aqui la denominacion *potasio*. En las lenguas de origen gótico, tales como el aleman, el sueco y el holandés, se da al metal el nombre de *kalium*, y al óxido que constituye una base, el de *kali*, para distinguirle del de *Potasche* (voz alemana que significa cenizas en olla, que se da mas principalmente al carbonato potásico impuro que se encuentra en el comercio). La voz *kali* es de origen árabe; los árabes sabios la usaban como en el dia con el articulo *al* (al *kali*) para designar todos los álcalis, á los que consid eraban como una misma sustancia. Antiguamente se le da-

ba tambien el nombre de *álcali vegetal*; pero despues que Klaproth le halló en el reino inorgánico, no tardó en conocerse que existe en mas abundancia en el reino mineral que la sosa, á la que se daba en contraposicion el nombre de *álcali mineral*; de modo que en el dia estas dos denominaciones se hallan enteramente abandonadas.

Es muy difícil obtener la potasa exenta de toda combinacion: la forma mas comun bajo la cual la conocemos es la de hidrato, es decir, combinada con el agua.

Solo se puede obtener la *potasa anhidra*, quemando el potasio en la cantidad de oxígeno seco, que necesita para convertirse este metal en álcali. Si la cantidad de oxígeno es insuficiente se forma cierta porcion de subóxido, y de sobreóxido si se halla en esceso. Se puede obtener tambien fundiendo 1 parte de potasio con 1,4 de hidrato potásico; en cuyo caso se descompone el agua del hidrato, se desprende hidrógeno, y quedan 2,3 partes de potasa anhidra que tiene un color blanco que tira á gris. Este óxido entra en fusion al calor rojo, y se volatiliza á una temperatura muy elevada. La masa fundida es dura, de fractura concheada, y su densidad escede á la del agua. Se une al agua con violencia, y si los dos cuerpos han sido puestos en proporciones exactas, el hidrato que se forma experimenta la fusion ígnea y se vuelve rojo. La potasa está compuesta de

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Potasio. . . .	8,3,05	1
Oxígeno. . . .	1,7,95	1

Peso atómico=585,916; fórmula KO ó K̄

Resulta el *hidrato potásico* en todos los casos en que se trata de obtener la potasa, separándola de otras combinaciones. Voy á esponer con brevedad el método que se sigue para separarla de la leña.

Las cenizas de la mayor parte de las plantas producen potasa cuando se las lixivia con agua. En muchos países abundantes en bosques, tales como Suecia, Polonia, Rusia y la América del norte, fabrican este álcali en grande. Se quema una porcion considerable de leña y se lavan las cenizas que resultan, primero con agua fria y despues con agua hirviendo. La potasa, así como tambien las demas sales contenidas en las cenizas, se disuelven, y quedan las materias térreas. Se evapora la disolucion hasta sequedad y se obtiene

una sal negra, que se blanquea despues por la calcinacion, é introduce en el comercio, en el que se conoce con el nombre de *potasa calcinada*.

La potasa del comercio no es pura: el álcali se halla combinado en parte con el ácido carbónico, y en parte con el ácido silícico, y mezclado con las sales contenidas en la ceniza, que consisten principalmente en sulfato y cloruro potásicos, y tambien algunas veces en una pequeña cantidad de carbonato sódico. (1)

Para obtener la potasa pura, hasta cierto punto, se la disuelve en agua hirviendo, filtra la disolucion y evapora hasta que cristalice. Las sales estrañas se depositan, y cuando despues de algunas evaporaciones sucesivas no se forman mas cristales, se evapora hasta sequedad, la lejía que queda en un perol de hierro perfectamente limpio. Hay otro método mas espedito, pero que ocasiona mayor pérdida, que consiste en verter sobre la potasa un peso igual de agua fria de lluvia, y dejarla en contacto por espacio de dos dias, cuidando de agitar la materia de vez en cuando; en pasar por un lienzo la disolucion y evaporarla hasta sequedad. Este procedimiento es el que se usa en las oficinas de farmacia, pero por él no se consigue privar la potasa de las sales que se hallan mezcladas con ella, y por otra parte queda todo el ácido silícico que contiene.

Cuando se necesita una potasa perfectamente pura para los experimentos químicos, es preciso obtenerla por otro medio. Para esto

(1) No obstante de que en la química vegetal tendré ocasion de indicar la composicion de las cenizas de diferentes especies de leña, creo útil decir en este lugar, que la potasa del comercio contiene todas las sales solubles de la ceniza de la leña empleada en su fabricacion, y que la cantidad de estas puede variar mucho, tanto por las diferentes especies de leña, como por los terrenos en que han vegetado los árboles. Segun las investigaciones de Berthier, la potasa estraída de las especies de leña mas comunes varia en su composicion como sigue:

	<u>Encina.</u>	<u>Tilo.</u>	<u>Abedul.</u>	<u>Pinabete.</u>	<u>Pino.</u>
Potasa con mas ó menos sosa.	64,1	60,64	79,5	65,4	47,00
Acido carbónico.	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
—sulfúrico.	8,1	7,53	2,5	5,1	12,00
—clorohidrico.	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
—silícico.	0,2	1,61	1,0	1,0	1,55

se mezclan dos partes de sobretartrato de potasa (cremor de tártaro) y una de nitrato potásico puro (nitro), y quema la mezcla en una caldereta de hierro, calentada hasta que su fondo principie á enrojecerse: se echa por pequeñas porciones, cuidando no añadir una hasta que se haya quemado la otra. El ácido tártrico, que además del oxígeno contiene carbono é hidrógeno, se quema á espensas del oxígeno del ácido nítrico; de modo que ambos ácidos se descomponen recíprocamente: la potasa con que se hallaban combinados queda, pero mezclada con cierta cantidad de carbon procedente del ácido tártrico. Se puede quemar también el cremor de tártaro sin la adición de nitro, hasta que quede una masa blanca; por cuyo medio se obtiene igualmente una potasa pura. Este procedimiento tiene la ventaja de que el producto no contiene sal comun, la que se halla con frecuencia en el nitro purificado. La combustion no debe hacerse en crisoles de arcilla, porque entonces contendria ácido silícico y alumina. Se rocía con agua la masa carbonosa que resulta; se filtra la disolucion y eyapora despues en un perol de plata ó de hierro.

La potasa así obtenida, está exenta, á la verdad, de toda base salificable estraña, pero se halla combinada con el ácido carbónico de que es preciso desembarazarla para caustificarla. Hé aquí cómo se consigue esto: se toma una parte de carbonato potásico privado por la calcinacion de todas las materias orgánicas que pudiera contener, y disuelve en una cantidad de agua, siete ó doce veces mayor que la suya, en un perol de hierro pulimentado. Si la disolucion no está diáfana se la deja en reposo y separa el líquido por decantacion. No es conveniente hacer uso en este caso de la filtracion, porque la potasa en este estado de concentracion disuelve algunos principios del papel, que despues de caustificada la dan un color amarillento ó parduzco. Se calienta el líquido claro en un perol de hierro, y cuando está hirviendo se añaden sucesivamente pequeñas cantidades de una papilla clara de hidrato cálcico, de tal modo que no se interrumpa la ebulicion, dejando hervir la lejía por algunos minutos despues de cada adición. El hidrato producido por una y media partes de cal pura, es mas que suficiente para separar el ácido carbonico de una parte de carbonato potásico. Para esto se elige una caliza pura (se prefiere el marmol blanco), la que despues de calcinada se humedece con una porcion de agua destilada tal,

que se pueda calentar y esfoliar ; despues se va añadiendo agua hasta formar una papilla de la consistencia indicada. Cuando se ha añadido próximamente la mitad del hidrato cálcico , se toma una pequeña cantidad del líquido hirviendo , á lo mas como una cucharada de café , se diluye en un poco de agua , se filtra por papel y se vierte en un ácido tal como el nítrico ; si al agitar el líquido no hay efervescencia , es prueba de que no contiene ácido carbónico , y de que la lejía está bien caustificada ; en el caso contrario es preciso continuar la operacion , hasta que repetido el ensayo no haya efervescencia. Al hacer esta prueba se debe verter siempre la lejía alcalina sobre el ácido , porque en este caso la efervescencia se manifiesta inmediatamente ; al paso que , cuando se hace de un modo inverso , se satura primero el álcali , y es preciso añadir un exceso de ácido para producir el fenómeno de la efervescencia.

Dos son las causas por las cuales no se debe interrumpir el hervor en el curso de esta operacion. La primera es , que el carbonato cálcico que se forma en estas circunstancias es granudo y pesado , y por lo tanto se precipita con prontitud ; y la segunda , que la masa precipitada tiene tiempo de unirse cuando cesa la ebulicion , ó mas bien el movimiento ocasionado por ella , porque despues este movimiento no se produce sino con dificultad y con sobresaltos. Si se añade toda la cal de una vez , y en seguida se calienta el líquido hasta hacerle hervir , se obtiene el carbonato cálcico bajo la forma de una masa voluminosa que retiene la lejía como una esponja , del que se la separa con dificultad.—Cuando el ensayo indica que el líquido está perfectamente cáustico ó exento de ácido carbónico , se la deja enfriar para que se precipite la mayor parte de la cal , cuidando de tapar bien el vaso para impedir que el aire se renueve ; despues se vierte en un frasco en el que se la deja aclarar completamente , se limpia bien el cuello de este y se le tapa. En grande , tal como en la fabricacion del jabon , se caustifica la potasa sin recurrir á la ebulicion. Para esto se coloca en una tina de madera de doble fondo , que tenga el superior lleno de agujeritos , una capa de paja para que sirva de filtro , y sobre ella se pone una mezcla íntima formada de 2 partes de cal recién apagada y una de potasa calcinada. Pasados algunos dias , se vierte agua sobre la mezcla hasta llenar la tina , y despues de doce horas se deja salir el líquido por medio de una espita , el que consiste en una lejía muy concentrada :

se vierte nueva cantidad de agua, se la deja en contacto por el mismo tiempo que en la operacion anterior, y se la da salida; esta lejía es mas débil.

En esta operacion, la cal calcinada, es decir, exenta de ácido carbónico, se combina con el de la potasa y forma una sal insoluble en el agua, ínterin que el álcali perfectamente cáustico y privado de ácido carbónico, pero en estado de hidrato, queda disuelto en el líquido. La cantidad de agua no es indiferente en este caso; segun Liebig, 7 partes de agua por 1 de carbonato potásico son las proporciones mas convenientes. Empleando menos agua la potasa no queda completamente descarbonatada; con 4 partes no puede separarse, segun este químico, cierta porcion de ácido carbónico, aunque se prolongue por mucho tiempo la ebulicion; por el contrario una solucion tan concentrada se combina con el ácido carbónico del carbonato cálcico con que se la hierva. Mitscherlich pretende, que aun empleando 10 partes de agua no se obtiene una lejía enteramente exenta de ácido carbónico. Con 50 partes se separa con facilidad todo el ácido carbónico; pero en este caso la lejía puede contener disuelto un poco de carbonato cálcico. Sin embargo, como hay necesidad de emplear un poco mas de cal que la indispensable para saturar el ácido carbónico de la potasa, una parte de esta cal escedente queda disuelta en la lejía cáustica. No obstante disuelve menos que el agua pura, y se la desembaraza de ella vertiendo gota á gota una disolucion de carbonato potásico hasta que no se forme mas precipitado. Puede ocurrir, á la verdad, que se añada un poco mas de carbonato alcalino, pero de esto no resulta ningun inconveniente. Cuando el líquido se ha aclarado, se decanta y evapora con rapidez hasta sequedad ó hasta el grado de concentracion que se desea; ya sea en un perol de plata ó de hierro colado y pulimentado. Si se quiere obtener potasa seca, es preciso calentarla con precaucion hasta el rojo en un crisol de plata.

El hidrato-potásico, cuando está fundido, tiene la fluidez del aceite. Se le vierte sobre una lámina de hoja de lata, se le divide en fragmentos, antes que se solidifique completamente, y se repone en un frasco de cristal con tapon esmerilado. El tercio superior del tapon debe estar untado con sebo y entrar muy ajustado, á fin de preservar la potasa cáustica del ácido carbónico y de la humedad del aire. Si la potasa contiene ácido carbónico, el carbonato potási-

co en estado sólido sobrenada á la potasa cáustica fundida , el cual debe procurarse no caiga cuando se vierte esta.

Para los usos de la farmacia se vierte el hidrato potásico fundido en una rielera de hoja de lata , que ha de procurarse esté perfectamente seca , de la que se le separa cuando ha adquirido la forma sólida, y repone los cilindros que se obtienen. Este método ofrece dos ventajas de importancia, que son: la de no hallarse espuesta al aire durante el enfriamiento, y la de que, en esta forma, es de un uso mas cómodo , porque es mas fácil el dividirla en fragmentos de la magnitud que se desea, y se la puede conservar en frascos de boca estrecha, que tapan siempre con mas exactitud que los que la tienen ancha.

El hidrato potásico tiene la fractura cristalina, pero no se ha encontrado todavía en él una forma determinada.

Se puede obtener tambien la potasa cáustica con menos dispendio por el método siguiente: Se toma la potasa del comercio purificada ; se la caustifica por el procedimiento que acabamos de esponer, y evapora el líquido con rapidez hasta que tenga la consistencia de miel. Entonces se vierte sobre ella una cantidad de alcohol igual á la tercera parte del peso primitivo de la potasa ; se agita bien la mezcla ; se hierve por algunos minutos y se la echa en un frasco con tapon esmerilado. Entonces se divide poco á poco en tres capas. La inferior está formada por los sulfatos potásico y cálcico secos; sobre esta se halla una solución acuosa de cloruro , carbonato y sulfato potásicos, y la superior está constituida por una solución alcohólica de hidrato potásico, la cual tiene un color amarillo pardo. Se separa esta última por medio de un sifon, y se la hace hervir rápidamente en un vaso de plata ó de hierro pulimentado , hasta que se cubra de una costra dura y carbonosa que sobrenada á un líquido incoloro y de consistencia oleaginosa. Entonces se vierte sobre una chapa de hierro fria en la que se solidifica , ó bien se la traslada á un vaso de plata, y espone al fuego hasta el rojo. En el primer caso el hidrato potásico contiene un poco de agua de cristalización , interin que en el segundo carece de ella.—Este procedimiento tiene la ventaja, de que por él se eliminan todos los sulfatos ; pero el alcohol disuelve un poco de cloruro al mismo tiempo que el hidrato: ademas, cuando aparece la costra carbonosa en la superficie , se forma un poco de ácido carbónico procedente de la descomposición

del alcohol; de modo que el hidrato contiene tambien una corta cantidad de carbonato potásico. Puédesse tambien hacer uso de este procedimiento para purificar una potasa que contenga varias sales ó esté carbonatada en parte.

La afinidad de la potasa para el agua es tal que no se la puede privar por el calor de la que le constituye en estado de hidrato. Este se funde antes de enrojecerse, y cuando ha llegado á la fusion roja se volatiliza (si la operacion se hace en vasos abiertos), y esparce vapores blancos que tienen un olor alcalino. Segun esto, el agua no puede ser separada de la potasa por otro medio que por la adiccion de un cuerpo oxidado, con el cual pueda combinarse el álcali, ó por la accion de un cuerpo combustible que desaloje el hidrógeno, le reemplaze en la combinacion que formaba y se combine con el oxígeno y la potasa. Pero en uno y otro caso se obtiene ésta combinada con otro óxido. En el hidrato potásico, la cantidad de oxígeno del agua es igual á la del álcali. Está compuesto de:

<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Potasa. 83,99	1
Agua. 16,01	1

Peso atómico, =702,40; fórmula, $\dot{K} \dot{H}$.

Sin embargo se puede combinar el hidrato con una cantidad mayor de agua sin que pierda la forma sólida, la que debe ser considerada como agua de cristalización. Se obtiene esta combinacion cristalizada, evaporando una disolucion de hidrato potásico hasta que esté muy concentrada, y dejándola despues por mucho tiempo en reposo en un vaso cerrado en un sitio fresco. Segun Walther, estos cristales son romboedros agudos, cuyas aristas están por lo comun reemplazadas por planos. Segun este mismo químico, están compuestos en 100 partes de 51,1 de potasa y de 48,9 de agua, lo que conduce á la fórmula $\dot{K} \dot{H}^5$. Colocados en el vacío debajo del ácido sulfúrico se esflorescen, y 2 átomos de $\dot{K} \dot{H}^5$ pierden 7 átomos de agua; de modo que lo que resulta está constituido por $2\dot{K} + 3\dot{H}$ y 21,5 por ciento de agua. Cuando se disuelve este hidrato no se observa desprendimiento de calor; por el contrario disminuye la temperatura. Mezclándole con nieve se produce un frio muy intenso:

absorbe con mucha rapidéz el ácido carbónico de la atmósfera, al paso que el hidrato potásico que ha experimentado la fusion ígnea, le atrae con lentitud ó apenas le absorbe cuando el aire está seco. Debe tenerse presente esta circunstancia cuando se hace uso del hidrato potásico para separar el ácido carbónico de una mezcla gaseosa.

El hidrato potásico tanto cristalizado como fundido atrae la humedad del aire, y se liquida con prontitud aun á la temperatura de -12 grados. Cuando se disuelve el hidrato fundido en el agua hay desprendimiento de calor, y si la cantidad de dicho líquido es muy pequeña, la temperatura se eleva á un grado superior al que exige aquella para hervir. En vasos abiertos principia por delicuescerse, y despues se convierte poco á poco en carbonato potásico; pero cuando se le conserva en frascos mal tapados, se cubre de una costra blanca poco consistente compuesta de carbonato alcalino que atrae la humedad.

El hidrato potásico tiene un sabor acre y urente, y destruye instantáneamente la piel de la lengua, aun cuando su solucion esté poco concentrada. Cuando han caido en él sustancias orgánicas, desprende un olor fuerte y desagradable análogo al de la lejía ordinaria. Disuelve las sustancias animales; tales como los cabellos, la seda, etc., así como tambien los aceites grasos, formando con ellos jabon blanco ó verde. De esta propiedad se deriva la denominacion de *lejía de jaboneros* que se da á la disolucion concentrada de potasacáustica. Disuelve tambien el azufre y varios sulfuros metálicos: los ácidos, como he dicho antes, disuelven el hidrato sin efervescencia, porque no contiene ácido carbónico. Disuelve la alumina, y por la fusion el ácido silícico con el que forma el vidrio. Hé aquí por qué no se debe evaporar su disolucion concentrada en vasos de vidrio, á los que ataca y quita la sílice. Sucede, que cuando se conserva una disolucion acuosa de hidrato potásico en un frasco de vidrio con tapon esmerilado, y queda alguna porcion entre el tapon y el cuello privado de pulimento, se halla atacado en este punto, aunque el hidrato no ejerza accion sobre las paredes del vaso, que se hallan preservadas por el pulimento de su superficie: entre el tapon y el cuello del frasco se forma una combinacion nueva, que adquiere en poco tiempo una solidez tal que no se puede quitar el tapon, y que es preciso, si se ha de utilizar el líquido, romper el vaso que le

contiene. Como la disolucion de hidrato potásico en agua es uno de los reactivos de que con tanta frecuencia se hace uso en los experimentos químicos, es preciso tener siempre una porcion de ella á la mano. El mejor medio para conservarla consiste en limpiar perfectamente el cuello del frasco despues de haberla introducido en él, y untar el tapon con un poco de sebo, á fin de que el vaso quede cerrado herméticamente. Siempre que se necesita hacer uso de la disolucion se saca la cantidad necesaria con una pipeta, es decir, por medio de un tubo de vidrio de poco diámetro soplado en bola en su parte media; en seguida se saca la pipeta de modo que no caiga ninguna gota en el cuello del frasco. Cuándo un frasco en que se ha conservado por mucho tiempo una disolucion alcalina, principia á ser atacado por ella, el vidrio se halla ligeramente horadado, y si se traslada el líquido á otro frasco, se nota que la superficie interior ha perdido el pulimento.

Muchas veces es útil conocer la cantidad de potasa contenida en una disolucion de este álcali. Para esto hay tablas especiales fundadas en el peso especifico de estos diversos líquidos, entre las cuales la siguiente, dada por Dalton, es la que parece ser la mas exacta.

Peso especifico de la disolucion.	Cantidad de álcali que contiene por ciento.	Peso especifico de la disolucion.	Cantidad de álcali que contiene por ciento.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06-	4,7.
1,36	29,4		

La potasa tiene un uso muy considerable en las artes. Los farmacéuticos preparan un hidrato fundido menos puro que el que se acaba de describir, conocido con el nombre de *pedra de cauterio* que se usa como cáustico. Las disoluciones de hidrato potásico mecz-

cladas con sustancias mucilaginosas se han usado interiormente contra los cálculos y como antidotos.

3.º *Sobreóxido de potasio.*

Se obtiene, segun Gay-Lusac y Thénard, quemando el potasio en el gas oxígeno, sobre un fragmento de cloruro potásico fundido ó sobre una lámina de plata. No se puede ejecutar esta operacion sobre el platino porque se oxida, ni sobre el vidrio porque le descompone. Segun Davy, se obtiene este sobreóxido tratando el potasio por el nitro fundido; pero por este medio no resulta puro, en atencion á que un exceso de potasio contribuye á que salga mezclado con potasa, al paso que un exceso de nitro deja un residuo de óxido nítrico. El sobreóxido de potasio tiene un color amarillo: se funde al calor rojo, y por el enfriamiento adquiere una testura escamosa y cristalina. Mezclado y calentado con los cuerpos combustibles, produce una denotacion mas ó menos violenta. El gas hidrógeno no actúa sobre él sino cuando se les calienta juntamente: entonces es absorbido sin desprendimiento de luz y se forma mucha agua. Calentado con el ácido sulfuroso y gas óxido nitroso les convierte en ácido sulfúrico y nítrico, y se combina con ellos. El gas amoniaco, en las mismas circunstancias, se descompone y se forma agua y gas nitrógeno. Cuando se le rocía con agua, esta desaloja el oxígeno que le constituye en sobreóxido, y el hidrato queda disuelto en ella. El sobreóxido se forma frecuentemente cuando se funde el hidrato en un crisol de plata destapado, en cuya operacion el oxígeno del aire espulsa el agua y la reemplaza. Esta es la razon por qué, cuando se ha fundido el hidrato potásico á un fuego violento, ocurre con frecuencia que al disolverle en el agua produce una viva efervescencia: el gas que se desprende en este caso es el oxígeno. Si se mezcla un aceite graso con el sobreóxido, se forma una masa emplástica blanca. El potasio se halla combinado en este óxido con tres veces tanto oxígeno como el que contiene la potasa. Está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Potasio.	62,02.	1
Oxígeno	57,98.	3

Peso atómico, = 789,916; fórmula = $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}$

Nitruro y amiduro potásicos.

Cuando se llena de gas amoniaco anhidro un matraz de vidrio colocado sobre el mercurio, y se introduce por medio de un alambre de hierro un fragmento de potasio, de modo que llegue á la bóveda del matraz, se observa que el gas es absorbido lentamente por el potasio, el cual se cubre de una costra blanca. Todavía no se ha examinado si esta costra es una combinacion de potasio con el amoniaco no alterado. Calentando por medio de una lámpara de alcohol el punto en que se halla el potasio, la absorcion se efectúa con mas prontitud; la costra se funde, toma un color amarillo, se extiende por la superficie del potasio y adquiere un brillo metálico; interin que la materia experimenta este cambio, continúa la absorcion del gas, la masa fundida aumenta y adquiere un color verde. El potasio disminuye y se convierte en la totalidad, si el gas se halla en cantidad suficiente, en la masa verde indicada, que es el amiduro potásico.

El amiduro potásico, despues de frio, se presenta de color verde de oliva oscuro, transparente en los bordes delgados, en los cuales se observa un color pardo; su fractura es cristalina y no conduce la electricidad; se sumerge en el aceite de sasafra, y su densidad es de 1,094; se funde á $+100^{\circ}$; se inflama en el gas oxígeno, se combina con él, se desprende nitrógeno y se forma hidrato potásico. Espuesto al aire, se delicuesce poco á poco y se forma amoniaco é hidrato potásico. Al efectuarse este cambio, no absorbe el oxígeno del aire. Descompone el agua con produccion de calor, y se forma hidrato potásico y amoniaco. Se le puede conservar en el petroleo privado de agua.

El amiduro potásico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Potasio.	74,493.	1
Amida $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ H} = 3,152 \\ 2 \text{ N} = 22,355 \end{array} \right\}$	25,507.	1

Su peso atómico se representa por 791,911, y su fórmula por $\text{K} + \text{N H}^2$.

Cuando se forma este cuerpo se descompone el amoniaco: 1 equivalente de amoniaco $= \text{N H}^3$ pierde 2 átomos de hidrógeno que en

estado de gas ocupan la mitad del volúmen del gas amoniaco, y N H^2 se une al potasio. El cuerpo $=\text{N H}^2$ es el mismo que hemos indicado al hablar de la oxamida con el nombre de amida, que se hallaba combinado con el carbono y el oxígeno, y que en este caso lo está con un cuerpo simple. Si se pone el amiduro potásico en contacto con el agua, el potasio se oxida á espensas de esta, y el hidrógeno que se separa por la trasformacion de 1 átomo de potasio en potasa, es el necesario para convertir 1 equivalente de amida en otro de amoniaco.

El amiduro potásico fué descubierto por Thénard y Gay-Lussac, quienes determinaron exactamente su composicion elemental, pero la amida no se conocia entonces, y le dieron la denominacion de *azoturo amoniaco de potasio*.

Cuando se calienta el amiduro potásico hasta el rojo naciente en la atmósfera en que se ha formado, se descompone la amida: 3 átomos de amiduro potásico producen 2 equivalentes de amoniaco, que en gran parte se halla descompuesto en hidrógeno y nitrógeno, y queda un compuesto de 3 átomos de potasio y 1 equivalente de nitrógeno, que es el nitruro potásico.

El nitruro potásico se presenta de color gris oscuro, casi negro. Cuando se le espone á un calor fuerte se sublima y ennegrece el vidrio con que se halla en contacto; el producto sublimado ennegrece también la parte del vaso en que se fija. El nitruro potásico despues de frio es frágil y fácil de reducir á polvo. El que tiene un color gris oscuro es completamente opaco y conduce la electricidad. Espuesto al aire se inflama espontáneamente con facilidad, y arde con una llama de color rojo oscuro dejando potasa. Puede combinarse con el azufre y el fósforo pero no con el mercurio: se disuelve con rapidez en el agua sin produccion de hidrógeno, y se forma á la vez potasa y amoniaco.

Está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Potasio	90,906.	3
Nitrogeno	9,094.	2

Peso atómico, 1946,79; fórmula, $=3\text{K} + \text{N}$, ó K^3N . Estos 3 átomos de potasio, oxidándose á espensas del agua, ponen en libertad la cantidad de hidrógeno exactamente necesaria para formar amo-

niaco con el nitrógeno. Este nitruro fué descubiercto tambien por Gay-Lussac y Thénard, quienes examinaron su composicion.

SUFUROS DE POTASIO.

El potasio se combina con el azufre en muchas proporciones definidas. Antiguamente se conocia el sulfuro de potasio con el nombre de *higado de azufre*, y se le consideraba como una combinacion de potasa y azufre. Berthollet fué el primero que demostró que en su disolucion acuosa existia sulfato potásico, y creyó que la potasa fundida y sulfurada, como se la consideraba entonces, experimentaba una descomposicion parcial por medio del agua, oxidándose una porcion de azufre á espensas de esta, y combinándose otra con el hidrógeno que queda libre para formar gas sulfido hidrico. Segun esto, la disolucion de potasa tratada por el azufre debia ser una mezcla de sulfato potásico con sulfuro hidrogenado de potasa; es decir, con una combinacion en la que el azufre y el sulfido hidrico saturasen el álcali á la vez. Esta hipótesis estuvo generalmente admitida hasta el año de 1817, de cuya época Vauquelin emitió la de que en la formacion del higado de azufre, el azufre reducía una porcion de potasa para formar ácido sulfúrico con su oxígeno, en tanto que el potasio reducido forma sulfuro de potasio con el resto del azufre. Con este objeto hizo experimentos que, aunque interesantes, dejaron la cuestion indecisa; pero fué resuelta despues segun su modo de ver.

Cuando se calienta el potasio con el azufre, hay un vivo desprendimiento de luz al tiempo de efectuarse la combinacion. Los grados de combinacion que forman estos cuerpos son numerosos. Se conocen hasta siete; sin embargo, dos de estos parece son combinaciones formadas por otros dos grados de sulfuracion.

Monosulfuro potásico.

Se obtiene, bien sea descomponiendo el sulfato potásico en vasos cerrados por medio del carbon, ó enrojeciendo levemente la misma sal en un tubo de vidrio ó de porcelana, por el que se hace pasar una corriente de gas hidrógeno. En esta operacion se forma agua; la sal aparece primero roja, y despues se funde bajo la forma de una masa negruzca y opaca. Cuando deja de formarse agua, es prueba de que se han descompuesto el ácido y el óxido, y producido el sul-

furo; el cual despues de enfriado tiene un color rojo oscuro análogo al del cinabrio, y una estructura cristalina: es poco combustible. Espuesto á la llama del soplete aparece por un instante de un color rojo intenso, pero al poco tiempo se cubre de una película de sulfato potásico y cesa la combustion. Pero si se mezcla perfectamente el sulfato potásico con una cantidad mayor de carbon que la que necesita para convertirse en sulfuro, y se enrojece fuertemente la masa en una retorta, el sulfuro potásico que se obtiene por este medio, es susceptible de inflamarse espontáneamente cuando se le espone al aire, por cuya propiedad se le ha dado el nombre de *piróforo*. Segun Gay-Lussac, se obtiene un piróforo, del cual hasta la menor partícula se queima al aire con produccion de chispas, fundiendo una mezela de dos partes de sulfato potásico y una de polvos de imprenta. Esta grande inflamabilidad es debida á la extraordinaria division del sulfuro potásico, porque el carbon interpuesto entre sus moléculas impide el que forme una masa compacta. Tendré ocasion de hacer ver, al tratar del hierro, que tambien puede formar un piróforo, cuán grande es la diferencia, respecto á la inflamabilidad de los cuerpos combustibles, cuando se hallan muy divididos ó cuando están en masa.

El monosulfuro potásico espuesto al aire, atrae la humedad de este, y se convierte en un liquido amarillento: se disuelve en el agua sin colorearla.

Para obtener el sulfuro potásico por la via húmeda, se toma una disolucion de potasa cáustica, y se la divide en dos porciones iguales: se satura completamente una de ellas con sulfido hidrico, y se desaloja el exceso de este gas, que puede hallarse disuelto en el liquido, calentándole en una retorta, al través del cual se hace pasar una corriente de hidrógeno: hecho esto, se mezcla la otra porcion del álcali cáustico con este liquido. La primera porcion se convierte al principio en sulfuro potásico, y despues en sulfhidrato de la misma base por la absorcion de una cantidad de sulfido hidrico igual á la que le habia descompuesto en un principio; si entonces se añade la otra parte de la disolucion de potasa, esta se convierte en sulfuro potásico á causa del sulfido hidrico, sin que quede el menor exceso de la una ni del otro. Si se continúa evaporando la disolucion en medio del gas hidrógeno, se obtiene un liquido espeso, que carece absolutamente de color y no cristaliza. Añadiendo una

corta porcion de alcohol se consigue separar el sulfuro potásico, bajo la forma de un líquido denso oleaginoso, que se disuelve en una cantidad mayor de alcohol. Si no se ha escludido bien el aire, queda sin disolver un poco de hiposulfito potásico. El sulfuro potásico asi obtenido, tiene al principio un sabor muy alcalino, y despues hepático, pero no destruye la epidermis de la lengua como lo hace la potasa: restablece el color azul del papel de torna sol enrojecido.

El monosulfuro potásico, tanto líquido como sólido, se descompone en contacto con los ácidos, con produccion de gas sulfido hídrico, sin que quede azufre: esto depende de que el potasio se oxida á espensas del agua, y el hidrógeno que queda en libertad satura exactamente el azufre. Sin embargo, es raro que el sulfuro potásico obtenido por la via seca sea tan puro que los ácidos no precipiten algunos copos de azufre, á causa de que cuando se le prepara, parte de la potasa se combina con el vidrio: resulta de esto que el azufre del ácido sulfúrico que corresponde á esta porcion de álcali, se dirige sobre una parte del sulfuro potásico, y le hace pasar á un grado mayor de sulfuracion.—La disolucion del sulfuro preparado por la via seca no contiene indicio alguno de ácido sulfúrico, y durante su preparacion se obtiene toda el agua que corresponde al oxígeno del ácido y al del óxido; lo que demuestra claramente que el sulfuro no es potasa sulfurada, y que el ácido sulfúrico que existe, cuando se prepara el hígado de azufre fundiendo la potasa con el azufre, no puede ser producido por la accion del agua. El sulfuro potásico se combina con el sulfido hídrico, sulfido carbónico y con la mayor parte de los sulfuros metálicos electronegativos, de cuyos compuestos trataré al ocuparme de las sulfosales formadas por el potasio.

El monosulfuro potásico se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Potasio	70,89	1
Azufre	29,11	1

Peso atómico,=691,681; fórmula,=KS ó K.

Bisulfuro de potasio.

Se obtiene este compuesto haciendo una solucion saturada del sulfhidrato potásico en el alcohol, dejándola al aire hasta que prin-

cipie á enturbiarse en la superficie, y evaporándola despues hasta sequedad en el vacío. Se funde con facilidad, y despues de solidificado tiene un color anaranjado, pero carece de estructura cristalina. Este compuesto debe su formacion á que el hidrógeno del sulfido hídrico se oxida á espensas del aire. Se hace uso de la solucion alcohólica, porque se enturbia cuando el azufre principia á acidificarse, lo que no se consigue con la acuosa. En el bisulfuro, el potasio se halla combinado con dos veces tanto azufre como el que existe en el sulfuro potásico, y si llegase á oxidarse completamente resultaria bisulfato potásico.

El bisulfuro de potasio está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Potasio. . .	54,91	1
Azufre. . .	45,09	2

Peso atómico, = 89,25; fórmula, = KS^2 ó K^2 .

Trisulfuro de potasio.

Se le obtiene puro haciendo pasar el sulfido carbónico por el carbonato potásico enrojecido al fuego, ínterin se desprende un gas que no se condensa por el enfriamiento. Se le prepara con mas facilidad, si bien mezclado con sulfato potásico, fundiendo en una vasija de vidrio 100 partes de carbonato potásico del comercio y anhidro, con 58,22 de azufre, ó algo menos, y manteniendo la mezcla fundida al rojo naciente, hasta que cese la ebulcion producida por el desprendimiento del gas ácido carbónico, y quede la masa en fusion tranquila. En esta operacion sucede que la décima parte del azufre empleado se combina con el oxígeno de las tres cuartas partes de la potasa, y produce ácido sulfúrico en la cantidad exactamente necesaria para saturar la cuarta parte restante de álcali. De esto resulta que cuando se prepara el hígado de azufre fundiendo el azufre con un álcali ó tierra alcalina, las tres cuartas partes del álcali se convierten siempre en sulfuro. Este compuesto es negro y opaco cuando se halla fundido, pero despues de frío tienè un color hepático, y se parece mucho al hígado de azufre ordinario. Si se pone menos de las 58 partes de azufre, no se descompone cierta porcion del carbonato, y se mezcla íntimamente con el sulfuro por la fusion; de suerte que este puede fundirse tanto

con el carbonato como con el sulfato potásico. Si se calienta la mezcla de este sulfuro con carbonato potásico hasta el rojo blanco, entra nuevamente en ebulicion, se desprende gas ácido carbónico, y el azufre se combina con el potasio para formar bisulfuro. Es preciso advertir, respecto á esto, que el vidrio es atacado á la vez por la potasa, y que si se ejecuta el experimento en vasos metálicos, el metal se convierte en sulfuro á espensas del sulfuro de potasio; de donde se sigue que es imposible obtener el sulfuro potásico puro por este procedimiento. El trisulfuro de potasio contiene tres veces tanto azufre como el que existe en el monosulfuro potásico, y se halla en proporción con el sobreóxido del metal respecto á su composicion; es decir que está formado de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Potasio.	44,80	1
Azufre.	55,20	3

Peso atómico, =1093,41; fórmula, = KS^3 ó $\text{K}^{\text{'''}}$.

Cuadrisulfuro de potasio.

Para obtenerle se hace pasar una corriente de gas sulfido carbónico por el sulfato de potasa enrojecido, hasta que no se desprende gas ácido carbónico. Se puede tambien preparar fundiendo el carbonato potásico con un exceso de azufre, y despues de haber desalojado el azufre escedente por el calor, dirigir una corriente de gas sulfido hidrico sobre el hígado de azufre todavía rojo, hasta que se descomponga todo el sulfato potásico que contiene. Este sulfuro se asemeja por sus propiedades físicas al hígado de azufre comun, y contiene cuatro veces tanto azufre como el primero; ó lo que es lo mismo, resulta de la combinacion de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Potasio.	37,84	1
Azufre.	62,16	4

Peso atómico, =1294,58; fórmula, = KS^4 ó $\text{K}^{\text{''''}}$.

Quintisulfuro de potasio.

Se prepara este sulfuro fundiendo 100 partes de carbonato potásico con 94 de azufre: la combinacion se efectúa ya á la temperatura á que el azufre se funde. El desprendimiento del gas ácido

carbónico es la causa de que la masa aménace salirse fuera de la vasija. Si el carbonato potásico no está perfectamente anhidro, se desprende gas sulfido hidrico al mismo tiempo que el ácido carbónico. Cuando se ha puesto azufre en exceso, este se volatiliza despues de efectuada la combinacion. Se obtiene, como queda dicho, una cuarta parte de la potasa convertida en sulfato, interin que las otras tres cuartas partes forman un sulfuro, en el que el potasio se halla combinado con cinco veces tanto azufre como el que contiene el monosulfuro potásico; cuya mezcla es la que constituye el *higado de azufre* ordinario. 100 partes de carbonato potásico puro producen 162 y 112 de higado de azufre, en el que 31,5 partes son de sulfato potásico y 131 de persulfuro de potasio. Para obtener este compuesto exento de ácido sulfúrico, no hay mas que tomar cualquiera de los grados inferiores de sulfuracion preparados por medio del sulfido hidrico ó del sulfido carbónico, y fundirles en una retorta con mayor cantidad de azufre que la necesaria, manteniendo la materia al fuego hasta que el exceso de este se haya desprendido.—El persulfuro de potasio no es susceptible de combinarse con mayor cantidad de azufre por la fusion; asi que, cuando se funde una mezcla de ambos cuerpos y se la deja despues en reposo, se separan uno de otro, reuniéndose el azufre en la superficie, formando una capa bien perceptible. Este persulfuro tiene un color hepático oscuro, por cuya razon se le ha dado el nombre de higado de azufre. Espuesto al aire atrae la humedad, y despide al mismo tiempo un olor ligero de sulfido hidrico, debido á la accion que ejerce sobre él el ácido carbónico de la atmósfera. Se disuelve en el agua en todas proporciones, y su solucion concentrada en el vacío no cristaliza. Se disuelve tambien en el alcohol, cuyo liquido deja por residuo el sulfato potásico que contiene. Cuando se le conserva en frascos mal tapados, se vuelve blanco poco á poco en la superficie, y experimenta por la oxidacion un cambio del que hablaré mas adelante. Los ácidos ocasionan desprendimiento de sulfido hidrico y precipitan azufre de color blanco (*sulphur præcipitatum*). Cuando se vierte poco á poco su disolucion en el ácido clorohidrico débil, se nota que se separa el hipersulfuro de hidrógeno oleaginoso del que he hablado anteriormente (v. T. II, pág. 309). Todos los metales con quienes se le calienta á una temperatura bastante elevada, se apoderan del exceso de azufre, se convierten en sulfuro,

y muchos de ellos se combinan en este estado con el sulfuro potásico. El persulfuro de potasio tiene uso en medicina.

Está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Potasio.	32,75	1
Azufre	67,25	5

Peso atómico.—1495,74; fórmula, = KS^5 ó $\overset{222}{\text{K}}$.

Ademas de estos cinco grados de sulfuracion se pueden aún obtener otros dos mas: El uno, que es un intermedio entre el trisulfuro y el cuadrisulfuro, se prepara haciendo pasar una corriente de gas sulfido hidrico por el sulfato potásico enrojecido, hasta que cesa de formarse agua por la reaccion mútua del gas y de la sal. Este sulfuro, despues de enfriado, es trasparente y tiene un hermoso color rojizo parecido al del vino tinto. Contiene tres veces y media tanto azufre como el primero. Durante su formacion, se deposita siempre azufre en el tubo que conduce el gas escedente al mismo tiempo que el agua; lo que deja de suceder cuando se ha descompuesto totalmente la sal. Segun esto, es claro que la combinacion debe ser definida, pues de otro modo, todo el azufre del gas descompuesto se uniría al potasio. Sin embargo, no resolveré la cuestion de saber si se la debe considerar como un grado distinto de sulfuracion, ó solo como una combinacion de dos sulfuros diferentes, por ejemplo: de bisulfuro y de persulfuro, en tal proporcion, que ambos contengan la misma cantidad de potasio $\overset{222}{\text{K}}$ + $\overset{222}{\text{K}}$, especie de composicion de que otros metales nos suministrarán todavía ejemplos.

El otro grado de sulfuracion es un medio entre el cuadrisulfuro y el persulfuro, y parece hallarse compuesto de estos cuerpos en una proporcion tal que ambos contienen igual cantidad de potasio, esto es, $\overset{222}{\text{K}}$ + $\overset{222}{\text{K}}$. Se prepara calentando suavemente una mezcla de ambos cuerpos en una corriente de gas sulfido hidrico, hasta que no destile mas azufre. Contiene cuatro veces y media tanto azufre como el sulfuro potásico.

Segun esto conocemos por lo menos siete grados de sulfuracion del potasio, en los que, el azufre es al metal como los números 1, 2, 3, 3 1/2, 4, 4 1/2 y 5, ó como 2, 4, 6, 7, 8, 9 y 10. Se ig-

nora además si en la última serie, los grados que corresponden al 3 y 5 existen realmente ó no.

Quando se trata el sulfuro de potasio por el agua, ó se disuelve sin experimentar cambio alguno, ó se oxida el potasio á espensas del agua, y el hidrógeno se une al azufre quedando combinado con la potasa. Ya he dicho al hablar de los *hidrácidos* que la experiencia no nos suministra dato alguno para decidir cuál de estas dos hipótesis es la verdadera; pero doy la preferencia á la primera, según la cual los hidrácidos se descomponen por las sales salificables, y por lo tanto el sulfuro de potasio se disuelve en el agua sin descomponerse. Este modo de ver, debe ser preferido en este caso por la analogía que existe entre esta combinación y las que forman los hidrácidos; porque en el caso contrario nos veríamos precisados á admitir tantos ácidos sulfhidohídricos como grados de sulfuración forma el potasio, y todos los sulfuros metálicos electronegativos que producen con el sulfuro potásico un cuerpo soluble en el agua, deberían igualmente constituir entonces tantos hidrácidos particulares, compuestos de un metal electronegativo, de azufre é hidrógeno. Evitamos semejantes esplicaciones, cuya exactitud no está todavía demostrada, admitiendo: que los diversos grados de sulfuración del potasio son solubles en el agua sin experimentar el menor cambio, y el disolverse en un líquido oxidado nada tiene de repugnante, puesto que sabemos, por lo que precede, que el sulfuro de potasio se le puede fundir tanto con el sulfato como con el carbonato potásico. Hay todavía mas; las experiencias al soplete nos enseñan que cantidades muy pequeñas de sulfuro de potasio y de sulfuro de sodio, pueden por medio de la fusión unirse al vidrio ordinario y darle su color.

Se puede obtener el sulfuro potásico por la fusión y por la ebullición del hidrato potásico con el azufre. En el primer caso, si se funde el hidrato cristalizado, á una temperatura poco elevada, con una cantidad de azufre insuficiente para saturarle, se disuelve el azufre con desprendimiento de un gas: la efervescencia que se observa no es debida á otra causa que al desprendimiento del vapor acuoso; se separa también cierta porción de una sal blanca que flota en la masa fundida. Esta es amarillenta, pero por el enfriamiento se vuelve mas ó menos roja, según la cantidad de potasa que existe en exceso. Este color indica que en este caso se ha formado sulfuro

potásico, y que el azufre ha descompuesto la potasa, pero no el agua; pues si se hubiese producido sulfhidrato potásico la masa fundida seria incolora. La sal que sobrenada en la masa fundida es hiposulfito potásico. La esperiencia ha demostrado que jamás se produce sulfato durante la formacion del sulfuro de potasio.

Cuando se hierve azufre con una disolucion de potasa cáustica se disuelve; el liquido se vuelve amarillo y contiene una mezcla de hiposulfito potásico y de sulfuro de potasio. La menor cantidad de azufre basta para colorear el liquido. Parece segun esto, que cuando se disuelve azufre en una lejía de potasa cáustica con exceso de álcali, no es el sulfuro potásico el que se forma, sino un grado superior de sulfuracion que todavia no se ha podido determinar por la esperiencia. Si se hierve la disolucion con mas azufre que el que puede disolver, se obtiene persulfuro de potasio: los dos tercios de la potasa se convierten en sulfuro, y el restante se combina con una cantidad de ácido hiposulfuroso que contiene dos veces tanto oxigeno como el álcali. Cuando se vierte una disolucion de este sulfuro concentrada é hirviendo en un vaso de mucha superficie, se enturbia y precipita azufre; no por causa del enfriamiento, sino por la accion del aire que convierte una porcion de sulfuro de potasio en hiposulfito con precipitacion del azufre excedente. Si se deja enfriar el liquido en el vaso en que se ha preparado y tapa exactamente, no experimenta la menor alteracion. Ignoramos se haya investigado si es posible obtenerle cristalizado evaporándole al abrigo del aire.

El persulfuro de potasio, como ya hemos dicho, es soluble en el alcohol, cuya disolucion puede disolver todavia mas azufre por la ebulicion; pero se ignora si esto es debido á que se forma un grado de sulfuracion mas elevado, ó tan solo en virtud de la facultad disolvente del alcohol. Si se vierte agua en esta solucion saturada, se enturbia y precipita azufre.

Cuando se espone al aire una disolucion acuosa de sulfuro de potasio, el azufre y el potasio se oxidan simultáneamente y se forma hiposulfito potásico; en el cual el ácido y la base tienen la misma cantidad de oxigeno. El monosulfuro y bisulfuro potásicos son los únicos grados de sulfuracion que experimentan esta descomposicion sin enturbiarse; los demas dejan precipitar el exceso de azufre que contienen, y producen, como el bisulfuro, un hiposulfito en el que el oxige-

no del ácido es doble que el de la base. Cuando el líquido está muy concentrado, esta sal se separa insensiblemente bajo la forma de cristales incoloros. El azufre escedente que se halla en el líquido, para formar hiposulfito, se precipita poco á poco en estado pulverulento. Si se coloca una disolución alcohólica de sulfuro de potasio en un frasco mal tapado, se cubre la superficie de una costra formada de cristales blancos de hiposulfito potásico, hasta tanto que el alcohol llega á estar tan saturado del azufre que queda libre que no puede disolver mas, y entonces el azufre y el hiposulfito cristalizan juntamente. Si se ha disuelto el segundo ó el tercer sulfuro de potasio en alcohol muy concentrado, se obtiene una cantidad considerable de sal cristalizada aun antes de que el azufre principie á separarse.

Fosfuro de potasio.

Si se calienta el potasio y el fósforo en el gas nitrógeno, hidrógeno ó en el vacío, se combinan con desprendimiento de luz. Cuando se calienta el potasio en el gas fosfuro hidrico se inflama, se quema, se une al fósforo y deja gas hidrógeno puro. Si la combinación contiene esceso de fósforo adquiere un color oscuro de chocolate sin brillo metálico. He hecho ya mencion de un método para preparar el fosfuro de potasio, que consiste en fundir los dos cuerpos debajo de la nafta. Al combinarse, la nafta entra en una viva ebullicion, á causa del calórico que se desprende, y el fosfuro potásico producido forma una masa esponjosa de color amarillo oscuro, que no se la puede privar enteramente de la nafta que encierra en sus intersticios, si bien se consigue separar la mayor parte comprimiéndola entre papel sin cola. Cuando se calienta el fosfuro de potasio en una corriente de gas hidrógeno, hasta espulsar el fósforo en esceso; el fosfuro, segun H. Rose, cristaliza al solidificarse. Al tiempo de cristalizar se nota una ebullicion, como si se desprendiese algun cuerpo gaseoso de su interior, cuyo fenómeno se reproduce siempre que se le funde y vuelve á solidificarse. Despues de enfriada completamente la masa, aparece con un brillo metálico y color semejante al del cobre del Japon. Segun las diferentes proporciones de sus principios constituyentes, el fosfuro se inflama á la temperatura ordinaria tan luego como se le espone al aire; ó bien exige para esto que se le caliente, y en

todos los casos se convierte en fosfato. Se oxida en el agua y algunas veces con esplosion, desprendiéndose gas fosfuro de hidrógeno que carece de la propiedad de inflamarse espontáneamente; la disolucion contiene hipofosfito potásico sin indicios de fosfato. Todavía no se ha investigado acerca de las diferentes proporciones en que puede combinarse el potasio con el fósforo, ni tampoco acerca de los caracteres por los cuales se distinguen estas combinaciones. Si se pone en contacto el potasio, á una temperatura elevada, con el ácido fosfórico vitificado, se obtiene, según Gay-Lussac y Thénard, una masa rojiza que parece contiene uno de estos compuestos. Pero no se puede obtener fosfuro de potasio tratando el hidrato potásico por el fósforo, porque en este caso se desprende gas hidrógeno fosfórico, y se forma hipofosfito potásico.

Carburo de potasio.

He dicho que destilando el potasio preparado por el método de Brunner queda en la retorta un cuerpo negro y carbonoso. Este cuerpo es probablemente un percarburo de potasio. Cuando se le echa en el agua se descompone con efervescencia, y si solo se le humedece un poco, se inflama y quema. Se le puede poner á cubierto del contacto del aire y de la humedad atmosférica vertiendo naphtha sobre él, antes de sacarle de la retorta. Si en este caso se le echa en el agua, cae al fondo y desprende gas carburo de hidrógeno, que le arrastra mecánicamente á la superficie. El líquido se satura, tanto de carbonato potásico como de potasa combinada con otras materias carbonosas, y queda un residuo insoluble que consiste en carbon. La materia negra y no metálica que pasa en la destilacion cuando se prepara el potasio por el método de Brunner, que contribuye á obstruir el tubo de desprendimiento, parece contiene tambien un carburo de potasio análogo. Esta masa se precipita en el agua, la descompone con viveza, y se inflama cuando el gas que se produce la arrastra á la superficie del líquido. La disolucion que resulta tiene un color amarillo oscuro, es opaca y deja un residuo de carbon. El potasio metálico obtenido por el método de Brunner no produce carbonato potásico cuando se oxida á espensas del agua sin el contacto del aire, y el gas hidrógeno que se desprende en este caso es perfectamente puro. El carbon combinado con el potasio

que queda despues de la destilacion, forma segun esto otra especie de combinacion mientras se disuelve.

Boruro de potasio.

Todavia no se sabe de un modo positivo si existe este compuesto ó no. Cuando se reduce el ácido bórico por el potasio se obtiene una masa parda, que produce gas hidrógeno por su contacto con el agua. Es probable que la produccion del gas sea debida á cierta cantidad de potasio retenida por el boro.

Siliciuro de potasio.

Se obtiene reduciendo el ácido silícico por el potasio. Es una masa parda aplastada, de aspecto no metálico, que descompone el agua con desprendimiento de gas hidrógeno y formacion de sílice. Si este producto contiene potasio en exceso, se obtiene una disolucion de silicato potásico que se forma por la oxidacion de los dos radicales á espensas del agua.

Aleaciones de potasio.

El procedimiento mas fácil para obtener éstas aleaciones consiste en mezclar exactamente el sobretartrato potásico con el metal reducido á partículas muy ténues, y calcinar fuertemente la mezcla por espacio de una ó mas horas en un crisol imperfectamente enlodado. Cuanto mayor es la tendencia del metal á acidificarse, mas seguro es el resultado: el compuesto que se obtiene es mas refractacio que cualquiera de los dos metales que le constituyen. Con ningun metal se obtiene con mas facilidad este resultado que con el antimonio: siguen á este, el estaño, bismuto y plomo. El telurato potásico tratado simplemente por el carbon da un telururo de potasio. La mayor parte de los metales se pueden fundir con el potasio, cuyas aleaciones se descomponen por su contacto con el agua, que convierte el potasio en potasa, dejando el otro metal bajo la forma esponjosa. El potasio forma con el *mercurio* una amalgama susceptible de cristalizar, que contiene $1\frac{1}{2}$ por ciento de potasio. Si se mezcla una parte de potasio con dos de mercurio en volúmen, ó una parte del primero con cuarenta y cuatro del segundo en peso, la combinacion se efectúa con mucho desprendimiento de calor. Hé

aquí por qué su preparacion es difícil. Lo mejor es fundir estos cuerpos debajo de la nafta, añadiendo el potasio en pequeñas porciones. Si se trata de fundirlos en un tubo, se desprende tanto calor en el acto de combinarse que la masa es lanzada con esplosion: la amalgama despues de fria, es dura y tiene el aspecto de la plata. Cuando la cantidad de mercurio respecto á la de potasio es superior á la de 100:1, la amalgama es líquida; pero se la puede concentrar destilándola en el gas hidrógeno. Esta amalgama, espuesta al aire seco, se cubre de una costra grietada, de color gris pardusco, compuesta de subóxido potásico y óxido mercurioso. Cuando se la humedece con agua, se descompone con violencia, y se forma potasa y óxido mercúrico rojo, si la amalgama contiene mucho potasio; pues de lo contrario solo se produce óxido mercurioso. Si se echa la amalgama en el agua se forma potasa, se desprende hidrógeno y queda mercurio puro. La combinacion de mercurio y de potasio disuelve otros metales, y amalgama la superficie del hierro y del platino, que el mercurio solo ataca poco ó nada. Respecto á las demas aleaciones que se conocen, hablaré al tratar de cada uno de los metales que se combinan con el potasio.

2.º SODIO.

(Natrium.)

La naturaleza nos ofrece el sodio, especialmente en estado de cloruro, al cual se le ha dado el nombre usual de *sal* ó *sal marina*, que no tan solo se encuentra disuelta en gran cantidad en las aguas del mar, sino tambien depositada en capas en ciertos terrenos de donde se la estraee, á la que se da el nombre de *sal gemma*; existe ademas en un número considerable de minerales, y acompaña á la potasa en corta cantidad en todos los minerales potasiferos, del mismo modo que la sosa se halla constantemente acompañada de pequeñas cantidades de potasa. Se encuentra tambien en casi todas las cenizas de los vegetales que crecen en las orillas del mar, así como tambien en las de las plantas marítimas.

Los procedimientos que se siguen en la estraccion del sodio con el hidrato sódico son idénticos á los de que hacemos uso para preparar el potasio. Sin embargo es algo mas difícil de obtener, cuando se descompone el hidrato en el cañon de fusil, por ser menos volátil. Como quiera que sea, este procedimiento es el mas ventajoso,

y Thénard ha observado que fundiendo el hidrato sódico con una pequeña cantidad del hidrato potásico, antes de efectuar la reducción, esta se ejecuta con más facilidad. Se separa el potasio del producto, poniendo este en un vaso abierto, bajo una capa de aceite volátil de trementina rectificado ó de petróleo que disuelve el potasio en pocos días, y deja el sodio con su maleabilidad ordinaria. Por el método de Brunner se obtiene con más facilidad que el potasio, y no exige para reducirse y volatilizarse una temperatura tan elevada como este. No hay necesidad de emplear el tartrato sódico: se puede hacer uso del carbonato, disuelto en la menor cantidad posible de agua hirviendo; se mezcla esta disolución con $\frac{1}{3}$ de su peso de polvo de carbon muy fino y porfirizado; se agita la mezcla hasta que se deseque perfectamente y después se la calcina en un vaso tapado. Se mezcla en seguida la masa que resulta con $\frac{1}{8}$ de su peso de carbon reducido á fragmentos del tamaño de una avellana, y se la coloca en el vaso de reducción. En lo demás se opera como en el potasio.

El sodio es blanco y se asemeja mucho á la plata. Si se sumerge un fragmento de sodio en esencia de trementina, su superficie es atacada, aunque con lentitud, y se cubre de dibujos cristalinicos semejantes á los que se forman sobre el estaño por la acción repentina de un ácido; lo que prueba que el sodio al solidificarse cristaliza en la superficie. Es más blando y maleable que los metales ordinarios. Se le puede reducir con facilidad á hojas muy delgadas, y conserva su maleabilidad hasta 0° . Su peso específico, según Davy, es de 0,9348; y según Thénard y Gay-Lussac, á la temperatura de $+15^{\circ}$ es de 0,972. A $+0^{\circ}$ se ablanda y á $+90^{\circ}$ entra en perfecta fusión, pero no se volatiliza á la temperatura que se funde el vidrio.

Espuesto al aire se oxida con lentitud, y se cubre de una costra de sosa. La acción del calor aumenta su afinidad para el oxígeno, pero no se inflama sino cuando se halla espuesto á una temperatura próxima al calor rojo. Cuando se quema lanza chispas en todas direcciones. En la superficie del agua se oxida con prontitud, y se convierte en sosa, pero sin inflamarse, si bien algunas veces lanza chispas. Cuando se le rocía con un poco de agua, se calienta hasta el punto de ofrecer el fenómeno del fuego. Si se le echa sobre una masa de agua calentada á $+65^{\circ}$ se inflama, pero no ofrece este fenó-

meno cuando su temperatura no escede de $+ 50^{\circ}$. Se inflama igualmente cuando se le pone en contacto con un pedazo de madera ó con un carbon humedecido, y tambien con una solucion espesa de goma. Chocando con un palito en el sodio que se oxida en contacto con el agua, hay una esplosion muy violenta capaz de romper los vasos de vidrio ó de porcelana. Esta esplosion es análoga á la que se observa cuando se pega un martillazo sobre un ascua colocada en una superficie mojada; el agua se descompone instantáneamente y se produce una viva detonacion que proyecta las partículas de carbon eandente. Su afinidad para el oxígeno es menor que la del potasio, pero reduce la mayor parte de los demas cuerpos oxidados. Su átomo se representa por el signo Na y pesa 290,897.

Se le conocen tres grados de oxidacion como al potasio.

1.º *Subóxido de sodio.*

Se obtiene del mismo modo que el de potasio, al que se asemeja perfectamente; tanto por su aspecto, como por sus propiedades. Probablemente no contiene mas oxígeno que la mitad del que constituye la sosa.

2.º *Sosa.*

Abunda menos en la naturaleza que la potasa, en la que se halla combinada con el ácido silícico; en el reino mineral, y unida á algunas materias orgánicas en los animales y en las plantas. En tanto que la potasa se encuentra especialmente en los vegetales, la sosa existe principalmente en los seres organizados de naturaleza animal. He dicho que los químicos antiguos la designaban con el nombre de *alcati mineral*. Los químicos alemanes y suecos la dan el nombre de *natron*, y la denominacion de *sosa* la reservan únicamente para designar la sosa del comercio.

Puédese obtener la sosa en estado anhidro ó hidratada.

Se obtiene la *sosa anhidra* del mismo modo que la potasa anhidra, á la que se parece por su aspecto; pero es menos fusible volátil; se compone de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Potasio.	74,42.	1
Oxígeno.	25,58.	1

Peso atómico, = 390,897; fórmula, = Na O ó Ña

Describiré el *hidrato sódico* principiando, como lo he hecho en el de potasa, por indicar las materias de las cuales se le acostumbra extraer. Se obtiene particularmente de varias plantas que se cultivan con este objeto en las inmediaciones del mar. La mayor parte pertenecen á los géneros *Salicornia* y *Salsola*: la *Salsola soda* y *Salsola Kali* son las que se emplean de preferencia. La sosa se halla unida á una materia vegetal, y es probable que por la vegetacion se separe de la sal comun en la que el sodio se halla combinado con el cloro. Estráese tambien de varias especies de algas; pero en estos vegetales se halla mezclada con mas materias estrañas.

La ceniza de las plantas marítimas, que durante la combustion se aglutina en masas bastante considerables, esto que circula en el comercio con el nombre de *sosa*, y viene del mediodia de Europa y de las costas septentrionales de Africa. Independientemente del carbonato sódico, contiene cierta cantidad de sulfuro de sodio, sulfato sódico, sal comun, carbonato y sulfato potásicos, y una ceniza térrea insoluble. La ceniza que se obtiene de las algas y que se prepara especialmente en Francia y en Holanda, se conoce con el nombre de *sosa de varec* ó *Kelp*: esta da menos sosa que la otra, y contiene, no solo una cantidad considerable de las sustancias que acabamos de indicar, sino tambien ioduro sódico. Obtiénese la sosa pura, de la una ó de la otra, por procedimientos semejantes á los que se emplean para la purificacion de la potasa; con la diferencia, sin embargo, de que cuando la lejía no produce cristales de las sales estrañas á la temperatura ordinaria de la atmósfera, los da despues voluminosos y regulares de carbonato sódico, si se la espone á la de cero ó algunos grados menos. Las aguas madres que quedan, se vuelven á evaporar y depositan nuevamente las sales estrañas por el enfriamiento, y despues dan tambien cristales de carbonato si se las espone á una temperatura inferior, cuya operacion se repite interin se forman cristales de carbonato sódico. Esta sal cristalizada es mas pura que la potasa purificada por el mismo método. Empero es preciso redisolverla y cristalizarla varias veces cuando se trata de obtenerla perfectamente pura. Hay otros procedimientos de que hablaremos en el tratado de la halurgia. Se la convierte en sosa cáustica sirviéndonos del mismo procedimiento que para la potasa, pero una parte de sal desecada al fuego exige dos de cal.

Se obtiene tambien el hidrato sódico descomponiendo el sulfato sódico (sal de Glaubero) por la potasa cáustica pura. Se necesitan 254 partes de potasa cáustica fundida para descomponer completamente 1000 de sal de Glaubero cristalizada. Sucede en este caso, que la potasa se combina con el ácido sulfúrico, y produce una sal menos soluble que cristaliza con facilidad, despues de evaporar convenientemente la solucion. El líquido alcalino en el que no se forman cristales de sulfato potásico, contiene aún una corta cantidad de esta sal, de la que se le priva evaporándole hasta la consistencia de miel, y tratándole por el alcohol que no disuelve el sulfato: despues se añade un poco de agua á la disolucion alcohólica, se separa el alcohol por la destilacion y se evapora el residuo hasta sequedad en una vasija de plata ó de hierro pulimentada. Al ejecutar esta operacion, conviene poner un ligero exceso de sulfato sódico, porque de lo contrario la sosa cáustica podria contener un poco de hidrato potásico.

El hidrato sódico se diferencia poco por sus propiedades del potásico. No se le puede privar del agua por el calor. A una temperatura muy elevada se funde, desprende vapores y se volatiliza. Se disuelve en todas proporciones en el agua y en el alcohol. Si se espone su solucion acuosa y concentrada á una temperatura muy baja, cristaliza en tablas de cuatro planos, cuyos cristales se liquidan nuevamente cuando aquella es mas elevada. Se ignora aún la cantidad de agua que contienen estos cristales. El hidrato fundido está compuesto de 1 átomo de sosa y otro de agua, y contiene 22 y $\frac{1}{3}$ por

cientos de agua. Segun esto, su fórmula es NaH . Si se espone al aire la sosa cáustica desecada se delicuesce en un principio, pero pasados algunos dias se efloresce, efecto que no se observa con la potasa sino al cabo de algunos meses. Esta diferencia depende de que la sosa produce con el ácido carbónico una sal seca y eflorescente, interin que la que resulta con la potasa es delicuescente.

Como es del mayor interés poder determinar, sin recurrir á la evaporacion, la cantidad de sosa anhidra que existe en una disolucion de este álcali, pongo á continuacion la tabla siguiente dada por Dalton.

Densidad de la disolucion.	Cantidad de álcali contenida en cien partes.	Densidad de la disolucion.	Cantidad de álcali contenida en cien partes.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

3.º *Sobreóxido de sodio.*

Se obtiene este sobreóxido calentando el sodio hasta el rojo sobre una lámina de plata ó sobre un pedazo de cloruro sódico fundido; mas no se le puede preparar fundiéndole con el nitrato sódico. Tiene un color amarillo verdoso sucio, y no se funde con tanta facilidad como el de potasio, al que se parece por lo demas respecto á sus propiedades. El sobreóxido sódico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Sodio.	65,98	2
Oxígeno.	34,02	3

Su peso atómico, = 884,794, y su fórmula se espresa por el signo $\text{Na}^2\text{O}^3 = \overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}$

El *hidruro sódico* nos es todavía desconocido.

El *nitruro* y el *amiduro sódicos*, se obtienen exactamente del mismo modo que los compuestos de potasio correspondientes, á los cuales se asemejan tanto que no hay necesidad de describirles.

El *amiduro sódico* está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>Equivalentes.</i>
Sodio.	65,432.	1
Amida {	$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ N} = 29,360 \\ 4 \text{ H} = 4,208 \end{array} \right\} = 34,568.$ 1

Su peso atómico, = 592,892; su fórmula, = $\text{Na} + \text{N H}^2$

El nitruro sódico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Sodio. . .	86,833 3
Nitrógeno. .	13,117 2

El peso atómico, =1349,727; su fórmula, =Na³ N.

El sodio forma igual número de *sulfuros* que el potasio, pero estos no están tan bien estudiados.

El método mas económico para obtener el sulfuro sódico por la via seca, consiste en calcinar una mezela de sulfato sódico y polvo de carbon; pero resulta mezclado con carbon. Se obtiene tambien calcinando el sulfato sódico en una corriente de hidrógeno hasta que deja de formarse agua, en cuyo caso el producto resulta alterado por los elementos del vidrio que se unen á él durante la calcinacion. El medio mas facil de obtenerle, consiste en calcinar el hidrato sódico groseramente pulverizado en un vaso de vidrio apropiado, y hacer pasar una corriente de gas sulfido hidrico anhidro. La descomposicion se efectúa aún sin el auxilio del calor: espuesta la materia á un calor fuerte, se desprende agua y queda un sulfuro sódico de color rojo de carne, que disuelto en el agua forma un líquido incoloro.

Se puede obtener el *monosulfuro sódico* por la via húmeda, siguiendo el método que he espuesto al hablar del monosulfuro potásico. Cuando su disolucion está sufiicientemente concentrada, cristaliza en prismas reectos de cuatro planos terminados por igual número de caras. Su sabor y propiedades son las mismas que las del sulfuro potásico. Si se calientan estos cristales en una retorta se funden facilmente, y cuando se ha desprendido toda el agua de cristalización, el sulfuro sódico queda bajo la forma de una masa salina de color blanco. Cuando se la calcina adquiere un color amarillento, debido á que por la intervencion del vidrio del vaso se forma sosa y bisulfuro sódico. El sodio se oxida en parte, y el azufre se une con otra porcion de sulfuro para formar un grado superior de sulfuracion. Si se esponen al aire los cristales de sulfuro sódico se humedecen en su superficie, pero tardan tan poco en convertirse en sulfito, y despues en sulfato sódico, que no tienen el tiempo suficiente para delicueserse. Son mucho menos solubles en el alcohol que en el agua, por lo que se puede hacer uso del primero para lavarlos. Si se echa alcohol sobre la disolucion acuosa concentrada, se precipita el sul-

furo sódico en estado sólido, pero se redisuelve añadiendo mayor cantidad de alcohol.

El sulfuro sódico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Sodio.	59,12	1
Azufre.	40,88	1

El peso atómico, = 492,062, y su fórmula = Na S ó Na_2S . El sulfuro sódico cristalino hidratado está compuesto, segun la análisis de Boudet, confirmada por Kircher, de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Sulfuro sódico.	32,825	1
Agua.	67,175	9

El peso atómico, = 1504,377, y su fórmula, = Na H^5 . Colocados los cristales en el vacío sobre ácido sulfúrico pierden 4 átomos de agua y queda Na H^5

Los diferentes grados de sulfuracion del sodio, segun lo que hasta el presente sabemos, se asemejan en un todo á los de potasio, y se obtienen del mismo modo. Hé aqui su composicion:

	Bisulfuro = $\overset{''}{\text{Na}}$.	Tri. = $\overset{''''}{\text{Na}}$.	Cuadri. = $\overset{''''''}{\text{Na}}$.	Per. = $\overset{''''''''}{\text{Na}}$.
Sodio.	41,96	1 32,52	1 26,55	1 22,43
Azufre.	58,04	2 67,48	3 73,45	4 77,57

Peso atóm. 693,227 894,392 1095,557 1296,722

El sodio combinado con el potasio es mas volátil y fusible que cuando está aislado. Una parte de potasio y de tres á diez de sodio, forman una aleacion que es líquida á la temperatura de cero; pero colocada entre nieve cristaliza y se vuelve quebradiza: en general, esta aleacion, cualquiera que sean sus proporciones, es fragil, argentina y cristalina. El compuesto que resulta de la union de diez partes de potasio con una de sodio sobrenada en el petróleo destilado. Cuando se prepara el sodio se observa el momento en que la mezcla metálica sumergida en el aceite volátil de trementina aparece maleable, en cuyo caso se le repone en seguida en vasijas bien tapadas, que contengan petróleo, porque entonces todo el potasio que existia en él se ha oxidado. El sodio se combina con el *mercurio* con mas facilidad que el potasio, y la combinacion.

se efectúa con mucho desprendimiento de calor. Si se pone en contacto un glóbulo de mercurio con un fragmento de sodio brillante, cuya magnitud sea mayor que la de este, se combinan con producción viva de luz, y la amalgama que resulta es dura y quebradiza. El mejor procedimiento para obtener esta amalgama en mayor cantidad es el de Boettger, que consiste en triturar en un mortero con su tapadera 1 parte de sodio con 100 de mercurio: el sodio se echa poco á poco, y en cada adición se observa producción de luz y un silbido. La masa que resulta es en parte líquida y en parte sólida: se decanta la primera para destinarla á otra operación, y se repone la segunda en un frasco con petróleo; lo que puede hacerse también con toda la masa. A una temperatura superior á $+21^{\circ}$ se funde la parte sólida, y por el enfriamiento forma una masa homogénea.

3.º DEL LITIO.

Se obtiene este metal reduciendo el hidrato lítico por medio de la pila eléctrica. Según Davy es muy semejante al sodio. Se amalgama difícilmente con el mercurio cuando se hace uso de este como conductor negativo; todavía no se ha ensayado si se le puede reducir por el hierro y el carbon, del mismo modo que el potasio y el sodio.

El átomo del litio se representa por L, y pesa 80,375. Es el mas ligero de todos los cuerpos basígenos.

Tan solo conocemos un solo grado de oxidación que es el álcali, á que damos el nombre de *litina*.

La litina fué descubierta en 1817 por Aug. Arfwedson, analizando algunos minerales procedentes de la mina de hierro de Utö, tales como la petalita, la espodumena y la turmalina apira. Se le ha encontrado despues, pero siempre en cortísima cantidad, en la ambligonita, la lepidolita (especie de mica) y aun en algunas aguas minerales de Bohemia. Su nombre se deriva de la palabra griega *λιθιος* (piedra), por encontrársele esclusivamente en el reino mineral.

La petalita y la espodumena son unos silicatos dobles aluminio-líticos que contienen un poco de sosa.

Se extrae la litina de estos minerales, y sobre todo de la lepi-

dolita, el mas abundante de los minerales litiferos (independientemente del método analítico ordinario, que consiste en calcinarlos con el carbonato bárico), pulverizándoles finamente en un mortero de pórfido, diluyendo el polvo en agua, á fin de separar las moléculas mas ténues por la suspension y decantacion, mezclando bien este polvo con el doble de su peso de cal viva y calcinando la mezcla á un calor rojo fuerte. Se disuelve despues la masa que resulta en el ácido clorohídrico, se añade ácido sulfúrico para saturar la cal y se evapora hasta sequedad. Si contuviese un exceso de ácido sulfúrico se le privaria en él por el calor. La masa yesosa, despues de seca, se la tritura y digiere en agua, la cual disuelve el sulfato lítico, el sulfato aluminico y un poco de yeso. Se pone el liquido en digestion con carbonato cálcico (creta) con objeto de precipitar la alumina, y se separa la cal que queda en el liquido por medio del oxalato amónico. Hecho esto se filtra, se evapora hasta sequedad, y se calcina la sal, que es el sulfato lítico, que contiene un poco de sulfato sódico. Por lo que respecta á las preparaciones del sulfato y carbonato líticos, remito al lector á la descripcion de las sales de litina.

Para separar la litina, se disuelve el sulfato en agua y se le descompone por el acetato bárico (ó si no por el acetato plúmbico) que produce un cambio de bases; se evapora despues el liquido hasta sequedad, y la masa que resulta se calcina hasta destruir completamente el ácido acético. La materia que queda es carbonato lítico mezclado con carbonato bárico, procedente del exceso de acetato bárico que se ha puesto. Si se descompone el sulfato lítico por el acetato plúmbico, es preciso recurrir al gas sulfido hídrico ó al carbonato amónico, para privar al liquido, despues de filtrado, de la sal de plomo que se ha puesto en exceso. El carbonato sódico es mas soluble que el carbonato lítico, y por lo tanto se le puede separar, poniendo en contacto el residuo pulverulento con un poco de agua hirviendo que se deja despues enfriar: la porcion que se ha disuelto de la sal litica se precipita antes de que se aclare la solucion; despues se lava el residuo con un poco de agua fria, y disuelve en la suficiente cantidad de agua hirviendo, hasta que por la digestion no se separe mas álcali. En seguida se evapora la disolucion hasta sequedad.

Los caractéres que posee este álcali son los siguientes: En estado de carbonato es muy poco soluble; para que se disuelva en el

agua se necesita reducirle primero á polvo fino y hervirle despues con una gran cantidad de dicho liquido.

La disolucion tiene un sabor muy alcalino, y reacciona fuertemente como los álcalis. Si se la hierve con el hidrato cálcico se obtiene la *litina cáustica*, que posee el mismo sabor urente que la potasa y sosa cáusticas. Despues de evaporada la disolucion queda una masa salina que es el *hidrato lítico*, el cual se funde á un calor rojo naciente: este hidrato, despues de frio, tiene una fractura cristalina, y no atrae la humedad del aire. Es muy poco soluble en el agua, pero lo es algo mas que el carbonato.

Para fundir la litina cáustica ó su carbonato, es preciso servirse de un crisol de plata, porque el platino es fuertemente atacado aún por el carbonato lítico; de suerte que la presencia de esta sal se reconoce comunmente en que el crisol de platino aparece como deslustrado y negruzco por encima de la masa fundida, á causa de la oxidacion que experimenta en el momento en que se halla en contacto con el aire.

Todavía no se conoce la litina en estado anhidro. Está compuesta de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Litio	44,56	1
Oxígeno.	55,44	1
Su peso atómico, = 180,375; su fórmula, = $\dot{\text{L}}\dot{\text{H}}$.		

De todas las bases salificables que conocemos, la litina es, á escepcion de la glucina, la que contiene mayor cantidad de oxígeno: su hidrato es indescomponible por el fuego, y está compuesto de un átomo de litina y otro de agua; por lo que se representa por la fórmula $\dot{\text{L}}\dot{\text{H}}$

El litio se conduce con el azufre del mismo modo que el potasio y sodio. El *sulfuro lítico* que se obtiene reduciendo el sulfato lítico con un exceso de carbon, es pirofórico á una temperatura muy elevada. Se disuelve en el agua y en el alcohol en mayor cantidad que el hidrato. Está constituido de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Litio.	28,45.	1
Azufre	71,55.	1
El peso atómico, = 281,540; y su fórmula, = $\dot{\text{L}}\dot{\text{S}}$.		

4.º AMONIO, AMONIACO Y AMIDA.

Las combinaciones del nitrógeno con el hidrógeno forman una série de cuerpos de suma importancia y de propiedades muy singulares. Estos cuerpos, de que ya hemos hecho mención, son: la amida, el amoniaco y el amonio; los dos últimos estan dotados de propiedades electropositivas que rivalizan con las de los cuerpos electropositivos mas enérgicos; lo que es tanto mas estraño cuanto que los compuestos de hidrógeno no son notables por sus propiedades electropositivas, y por otra parte, el nitrógeno es puramente electronegativo. Este estado electropositivo se produce, segun esto, al mismo tiempo que la combinacion á que pertenecen, del cual carecen los principios constitutivos de ella.

A la verdad, no conocemos en estado libre ninguna otra combinacion de nitrógeno é hidrógeno que el amoniaco. La amida y el amonio, parece no pueden existir sino en combinacion con otros cuerpos. Voy á indicar sucintamente cuáles son los compuestos que realmente han sido obtenidos y los admitidos hipotéticamente.

1.º Parece muy probable que exista un compuesto de 1 equivalente de nitrógeno y otro de hidrógeno, aunque todavia no se ha podido obtener. He hecho ya mención de un cuerpo que se produce por el amoniaco y ácido succinico, que puede considerarse como una combinacion de óxido succinilico con un cuerpo hipotético formado de 1 equivalente de nitrógeno y otro de hidrógeno= NH . En algunos compuestos puede admitirse una combinacion teórica análoga, de los cuales nos ocuparemos mas adelante al tratar de la química orgánica; pero en los compuestos de este género, los elementos pueden hallarse agrupados con tanta probabilidad de cualquiera otra manera, y la composicion teórica no prueba que contengan realmente NH ; por lo que no se debe mirar sino como una simple suposicion. Laurent, que es el primero que ha indicado esta hipótesis, da al cuerpo supuesto el nombre de *imida*= NH .

2.º *Amida*. Hemos hecho ya mención de un cuerpo á que se ha dado el nombre de amida, que está formado de 1 equivalente de nitrógeno y 2 de hidrógeno, el cual existe en combinacion con un grado inferior de oxidacion del radical del ácido oxálico y del ácido succinico, á saber, en la oxamida y en la succinamida, que despues

hemos observado combinado con el potasio y con el sodio: la existencia de este cuerpo no carece de probabilidad.

La amida, como hemos indicado, no se ha podido obtener aislada hasta el presente: tampoco conocemos ningun compuesto de este cuerpo con el oxígeno y el azufre; si bien se combina con los metales, con los óxidos y sales: cuerpos que daremos á conocer mas adelante. La amida, á no dudar, carece de las propiedades electropositivas que poseen los dos compuestos siguientes, y en las combinaciones que forma figura como elemento electronegativo. Está compuesta de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Nitrógeno . . .	87,644.	1
Hidrógeno . . .	12,356.	2

El peso atómico se representa por 201,995, y su fórmula por NH^2 . Cuando la amida se combina con un cuerpo electropositivo, puede denominarse *amiduro*, el compuesto que tiene menos amida, y *amidido* el que tiene mas.

3.º *Amoniaco*. Cuando se combina 1 equivalente de nitrógeno con 3 de hidrógeno se forma el amoniaco. Hemos visto, al hablar del amiduro potásico, que al oxidarse el metal lo hace á espensas del agua, y que la amida se convierte en amoniaco por su union con el hidrógeno puesto en libertad por el potasio.

El amoniaco toma su nombre de una sal, *sal ammoniacum*, cuyo nombre científico es *cloruro amónico*. Antiguamente se preparaba esta sal en la Libia, y principalmente en una de las provincias de este pais, llamada Ammonia, de donde se deriva su nombre.

El amoniaco se forma en pequeña cantidad á espensas del nitrógeno del aire y del hidrógeno del agua, en todos los casos, en que se oxidan las materias orgánicas, é inorgánicas, en contacto con el aire y el agua. Aunque la cantidad de amoniaco producida en cada una de estas oxidaciones sea muy pequeña, la masa total de amoniaco que puede formarse de este modo en toda la superficie del globo, debe, sin embargo, ser muy considerable. En la mayor parte de los casos se evapora y esparce en la atmósfera. Cuando se introducen en un frasco bien limpio y seco limaduras de hierro humedecidas con agua, se advierte que si se suspende una tira de papel de tornasol enrojecido, no tarda en recobrar el color

azul, á causa del amoniaco que se forma y se desprende. Se produce tambien el amoniaco en la putrefaccion de los cuerpos orgánicos nitrogenados, así como por la destilacion seca de estos mismos cuerpos; lo que constituye el método mas comunmente empleado de preparar el amoniaco para los diferentes usos, como lo diré al tratar de la sal amoniaco.

El amoniaco es un gas que se obtiene del modo siguiente: Se mezcla una parte de sal amoniaco reducida á polvo fino con dos de cal viva tambien pulverizada, y se introduce la mezcla en una retorta á la que se adapta un tubo de desprendimiento. Se calienta suavemente la retorta por medio de unas áscuas, y el gas que se desprende se recoge en el baño de mercurio. Mas adelante daré la teoría de la descomposicion de la sal amoniaco. En esta operacion se desprende cierta cantidad de agua, que en otro tiempo se creia que era la de cristalizacion existente en la sal amoniaco. Hé aquí por qué, cuando se quiere obtener el gas libre de humedad, es preciso suspender la operacion luego que principia á aparecer agua en el cuello de la retorta, ó colocar entre este y el tubo de desprendimiento, otro que contenga hidrato potásico reducido á pequeños fragmentos. (El cloruro cálcico de que continuamente hacemos uso para desecar los gases, absorbe el amoniaco).

El gas amoniaco pertenece á la clase de los gases cóercibles. La temperatura de -40° , sin otra presion que la de la atmósfera, basta para que se condense bajo la forma de un liquido incoloro que hierve á algunos grados mas y toma la forma gaseosa. A $+10^{\circ}$, segun Faraday, se condensa por la presion de seis atmósferas y media.

El procedimiento mas fácil para condensar el amoniaco, es el que sigue: Se absorbe el gas amoniaco por el cloruro argéntico, y se obtiene una sal doble sólida, que se introduce en un tubo semejante al que indiqué al hablar de la condensacion del cianógeno; y se cierra inmediatamente la abertura á la lámpara. Despues de enfriado el tubo se le introduce en hielo y se calienta suavemente á la lámpara la estremidad que contiene la sal doble; esta se funde á $+38^{\circ}$, y á algunos grados mas entra en ebulicion y el amoniaco se desprende, el cual se condensa en la estremidad enfriada. El amoniaco condensado es un liquido incoloro, muy soluble, que refracta la luz mas que el agua, y cuya densidad es próximamente de 0,76.

Examinando el tubo que le contiene, se observa pasado algun tiempo, que en la estremidad que se habia calentado asciende la temperatura hasta $+ 38^{\circ}$, al paso que en la otra, el amoniaco entra en ebulicion y se produce un frio considerable. Este efecto dura hasta tanto que el cloruro argéntico se combina con todo el amoniaco, quedando reproducida la sal doble que existia antes de hacer el experimento.

El gas amoniaco reacciona sobre los colores vegetales del mismo modo que la disolucion de los álcalis precedentes. Si se introduce papel reactivo bien seco, experimenta los cambios que pertenecen á su color. Tiene un olor muy vivo y picante, asfixia los animales y apaga las luces. Si se introduce una cerilla encendida se apaga; pero antes produce una llama amarillenta voluminosa, debida á un poco de gas amoniaco que se quema. Cuando este gas se desprende por un tubo muy estrecho, se le puede inflamar en el gas oxigeno, y arde con una débil llama amarilla.

El peso especifico de este gas, comparado con el del aire, es de 0,5912: su facultad refringente es á la del aire :: 2,16851 : 1,0000, y considerada de un modo absoluto, es de 0,000762349. El agua, aun congelada, absorbe rápidamente este gas. Si se le pone en contacto con un poco de hielo ó de nieve, la absorcion es instantánea: se derrite la nieve y se observa produccion de frio; porque la nieve para pasar al estado líquido exige mas calórico que el que queda en libertad por la liquidacion del gas. El amoniaco se trasforma en este caso en óxido de amonio.

Scheele fué el primero que observó que el amoniaco podia descomponerse con facilidad, y que de su descomposicion resultaba gas hidrógeno y nitrógeno. Esto fué comprobado despues por Berthollet, quien determinó con bastante exactitud las cantidades respectivas de los dos gases constituyentes. El método mas comun para descomponer el amoniaco consiste en hacer pasar una corriente de chispas eléctricas; cada chispa descompone una pequeña cantidad, y el volumen del gas aumenta. Pero cuanto mayor es la cantidad de amoniaco que se ha descompuesto, mayor es tambien la dificultad con que se descompone el resto del gas; de modo que por este medio, tal vez, no se puede llegar á separar completamente sus elementos. Sin embargo, háse observado que el volumen de la porcion descompuesta se duplica exactamente; así que, 100 pulgadas cúbicas de

gas amoniaco, dan 200 de una mezcla compuesta de 150 pulgadas cúbicas de hidrógeno y 50 de nitrógeno. Se ha discutido mucho acerca de la exactitud de estos datos; y químicos muy dignos de crédito han asegurado que de 100 pulgadas cúbicas de gas amoniaco, no se podian obtener mas de 133 de gas hidrógeno y 47 de nitrógeno. Mas hay una circunstancia que apoya el primer número, y es, que si reducimos mentalmente 150 pulgadas cúbicas de gas hidrógeno y 50 de gas nitrógeno á la mitad de su volumen primitivo, de modo que reunidos no ocupen sino 100 pulgadas cúbicas, su peso especifico se encuentra ser de 0,5912; pero pesando inmediatamente el gas amoniaco, se ha hallado que es entre 0,590 y 0,5967. Ademas esta cuestion ha sido resuelta por repetidas investigaciones, tanto por esperimentos mas exactos, por medio de la chispa eléctrica, como por la combustion del gas amoniaco con el gas óxido nitroso por la descarga eléctrica.

Cuando se hace pasar el gas amoniaco por un tubo enrojecido, se descompone por la accion del calor. Si el tubo es ancho, una gran parte del gas le atraviesa sin experimentar alteracion. Thénard ha observado que poniendo en el tubo alambre de hierro, de cobre, de oro, de plata ó de platino, se descompone con mas facilidad y de un modo mas completo que cuando está vacío. Todos los metales no ejercen esta accion descomponente á un mismo grado. Es suficiente una temperatura moderada para que el hierro le descomponga completa é instantáneamente, al paso que el platino, aun á una temperatura muy elevada, deja pasar una gran parte de él sin descomponerle.

Si se mezcla en ciertas proporciones gas amoniaco y gas oxígeno, se les puede inflamar por medio de la chispa eléctrica. 100 volúmenes del primero de estos gases exigen 75 del segundo para quemarse con esplosion; el producto de la combustion es agua y nitrógeno. Si se pone mas oxígeno, se forma siempre un poco de ácido nítrico; y si menos, una parte del hidrógeno queda sin quemarse, aun cuando por el calor se haya convertido el álcali en nitrógeno é hidrógeno. Segun Bischof, se forma siempre ácido nítrico en la combustion del amoniaco con el gas oxígeno, aun cuando la cantidad de este sea insuficiente para quemar todo el hidrógeno. Este químico ha hallado que los límites para poder quemar el amoniaco con el oxígeno, son 1 volumen de amoniaco y 0,6 de

oxígeno para el mínimun; y 1 volúmen de amoniaco y 3,17 de oxígeno para el máximun.

El cloro descompone tambien el amoniaco; se forma cloruro de amonio y queda nitrógeno en estado de gas.

El iodo se combina con el amoniaco cuando estos dos cuerpos están privados de humedad. El iodo absorbe el gas, se funde primero y despues se convierte en un líquido viscoso, negro, con brillo casi metálico, que segun las esperiencias de Landgrebe se vuelve flúido como el agua cuando se le satura completamente de amoniaco. Se puede volatilizarse este líquido sin que haga esplosion. El agua le descompone; disuelve el ioduro amónico y deja un polvo negro que es el ioduro de nitrógeno (iodido nitroso) esplosivo. Una parte del amoniaco se combina con el hidrógeno de otra, para trasformarse en ioduro amónico, interin que el nitrógeno que queda en libertad se combina con el iodo para formar el ioduro de nitrógeno. Cuando se espone al aire el ioduro amónico líquido, se desprende poco á poco el amoniaco y queda, segun Landgrebe, un polvo de color pardo claro que detona con mucha violencia, el cual parece ser una mezcla íntima de ioduro amónico y iodido nitroso.

Se ha ensayado formar el amoniaco con el gas nitrógeno é hidrógeno, por la accion reunida del frió y de la compresion; pero no se ha conseguido. Por el contrario, cuando se disuelve estaño ó hierro en el ácido nítrico diluido, el ácido y el agua se descomponen, á causa de la oxidacion del metal: el nitrógeno del ácido y el hidrógeno del agua, se combinan para producir amoniaco, y se halla en la disolucion nitrato amónico. El ácido no disuelve el estaño oxidado, y queda siempre esta sal disuelta; al paso que el hierro se precipita casi en la totalidad por el amoniaco que se forma cuando se digiere el ácido con mas hierro que el que puede disolver.

Cuando se mezcla gas amoniaco con un ácido gaseoso cualquiera, tal como el ácido carbónico, clorohídrico, etc., se condensa inmediatamente, y se forma un precipitado semejante á la nieve, que es carbonato amónico ó sal amoniaco. En este caso, el gas amoniaco se condensa con medio, uno ó dos veces su volúmen del ácido gaseoso. El mismo efecto se produce en el aire, cuando á un ácido volátil se aproxima un líquido que contiene amoniaco libre. Esta reaccion es tan pronunciada, que cuando un líquido no contiene una cantidad tal de amoniaco que pueda reconocerse su presen-

cia por otros medios, se manifiesta por un ligero vapor que se forma al rededor de un tapon de vidrio, mojado en ácido nítrico ó acético, al aproximarle líquido.

La flor de azufre lavada y desecada; puesta en contacto con el amoniaco, le absorbe poco á poco; pero el compuesto que se forma no ha sido examinado. Una cosa análoga sucede con el fósforo: si se espone este cuerpo en estado de pureza y seco, á la acción del gas amoniaco en el baño de mercurio, le absorbe y convierte en un cuerpo de color oscuro casi pulverulento, cuyas propiedades no han sido examinadas.

El amoniaco está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>Equivalente.</i>
Nitrógeno.	82,544.	1
Hidrógeno.	17,456.	3

Peso atómico, = 214,475; su fórmula se espresa por NH_3 . En estado de gas está formado, como ya hemos dicho, de 3 volúmenes de hidrógeno y 1 de nitrógeno; estos 4 volúmenes se hallan condensados en 2.

El amoniaco es una débil base salificable, y se combina con los cuerpos electronegativos anhidros para formar sales particulares, que con pocas escepciones puestas en contacto con el agua, se convierten en sales de óxido de amonio. El amoniaco se une á muchos óxidos metálicos, así como tambien á las oxisales y sales haloideas de los metales, y en la mayor parte de estos compuestos permanece en combinacion con el agua sin trasformarse en óxido amónico. Algunas sales metálicas le absorben en diferentes proporciones múltiples.

4.º El amonio, como ya hemos hecho ver, es un radical compuesto, que respecto á lo demas posee las propiedades de un metal alcalino. Se forma siempre que el amoniaco se halla en contacto con el agua, con un oxácido hidratado ó con un hidrácido. En todos estos casos el hidrógeno se une al amoniaco para formar amonio, que queda en combinacion con el oxígeno ó con el cuerpo halógeno. Los elementos del amonio se hallan fuertemente unidos en las combinaciones que forma con los cuerpos halógenos, interin que en el óxido amónico, ó en su hidrato, lo están tan débilmente, que la tension del amoniaco basta para reducirlos á agua y amoniaco que se desprende bajo la forma de gas.

Sin embargo, esta relación íntima no sería mas que una suposición probable, si no se hubiese conseguido fijar en el mercurio el amonio separado de sus combinaciones: con este metal forma una amalgama que se puede obtener cristalizada; si bien la fuerza que mantiene los elementos de esta amalgama es todavía mas débil que la que une los del hidrato de óxido de amonio, pues basta que cesen las circunstancias electro-químicas en que se ha formado, para que los elementos obedezcan á su tensión, y se separen en estado de gas amoniaco y gas hidrógeno.

El metal compuesto, el amonio, fue descubierto al poco tiempo de como Davy obtuvo el potasio y el sodio. En los esperimentos que hice en union con de Pontin para obtener el potasio por la via de la reduccion, por medio de una corriente hidro-eléctrica, no lo pudimos conseguir con las débiles pilas que teniamos á nuestra disposición. Ensayamos hacer uso del mercurio como conductor electro-negativo, y observamos que no solo se reducía la potasa y la sosa y formaban amalgamas, sino tambien las tierras alcalinas, la barita, estronciana y la cal que Davy no habia aún podido reducir. Esto nos condujo á investigar la reduccion del amoniaco por la misma via, y vimos con gran sorpresa que este cuerpo forma una amalgama con mas facilidad que los anteriores. Se hicieron estos esperimentos en marzo y abril de 1808 y fueron descritos en los *Anales económicos de la Academia de Ciencias*, en mayo del mismo año, pág. 110 á 130, á los que dió Davy mayor estension. Seebeck y Trommsdorff, sin conocimiento de nuestros trabajos, hicieron esperiencias semejantes y obtuvieron los mismos resultados.

La reduccion del amonio se efectúa bien sea por la corriente eléctrica que se hace llegar á un líquido saturado de amoniaco en contacto con el mercurio que sirve de conductor negativo, ó bien colocando la amalgama de potasio ó de sodio en una solucion concentrada de una sal de óxido de amonio.

Cuando se introduce en un vaso de vidrio apropiado que contenga hidrato de óxido de amonio (amoniaco cáustico líquido), un poco de mercurio y se le pone en comunicacion con el polo negativo de la pila eléctrica, al mismo tiempo que se sumerge en el líquido un hilo de platino que parte del polo positivo, se observa que se desprende nitrógeno del líquido sin que el mercurio deje desprender el hidrógeno; al menos esto es lo que se nota al principio

del experimento. El mercurio aumenta de volúmen y adquiere una consistencia butirosa. En este caso el óxido amónico se descompone de tal modo que el amonio se combina con el mercurio del polo negativo y el oxígeno se dirige al polo positivo, en el que descompone una porción correspondiente de óxido amónico, cuyo hidrógeno se oxida para formar agua y el nitrógeno se desprende en estado de gas. Cuando se acumula en el mercurio cierta cantidad de amonio, principia á desprenderse el hidrógeno de la amalgama, porque el mercurio no puede retener unidos los elementos de mayor cantidad de amonio; la amalgama obra despues como cualquiera otro conductor metálico. Aunque el compuesto mercúrico ocupa muchas veces el volúmen primitivo del mercurio, contiene no obstante muy poco amonio, y tan luego como cesa la corriente eléctrica se desprende el hidrógeno, adquiere con prontitud el volúmen que tenia el mercurio y el óxido de amonio se une al liquido con que se halla en contacto.

Se obtiene la amalgama de amonio seca y en mayor cantidad por el método siguiente:

Se toma un fragmento de sal amoniaco, se hace en él una cavidad que se humedece con un poco de agua, y coloca en ella un glóbulo de mercurio, que por medio de un hilo de platino se pone en comunicacion con el polo negativo de la pila; interin que otro que parte del positivo llega hasta la sal humedecida. Si se aproxima este último al mercurio cuanto es posible, pero sin estar en contacto con él, se observa que el volúmen del glóbulo aumenta de tal modo que llena completamente la cavidad y aun se sale de ella.

Si se trata de descomponer el amoniaco sin el intermedio del mercurio, solo se obtiene gas hidrógeno y nitrógeno; pero basta que la estremidad del hilo negativo esté amalgamada con una ligera capa de mercurio (1) para que el amonio se deposite en él y tome la forma de una hervorizacion cristalina de color de plomo, semejante á la que se forma cuando se reducen las sales de plomo, la cual aumenta de volúmen hasta que adquiere bastante ligereza para separarse del hilo y

(1) Esto es lo que se obtiene cuando el hilo es de hierro ó de platino, sumergiendo su estremidad en la amalgama de potasio y separando en seguida todo el mercurio que le adhiere.

subirá la superficie del líquido, en la que no tarda en convertirse en amoniaco con desprendimiento de gas, dejando un globulito de mercurio, que las mas veces no tiene dos centésimos del volúmen aparente de la amalgama.

El amoniaco se reduce tambien sin la accion de la electricidad por medio de la amalgama de potasio. Para esto es preciso mezclar esta amalgama con polvo humedecido de una sal amoniacal, y sumergirla, bien sea en una disolucion de estas sales, ó en el amoniaco cáustico. Entonces se puede obtener, si se opera en vasos cerrados, una amalgama tan saturada de amonio que sobrenada en el líquido. El mejor medio de preparar la amalgama de amonio, consiste en hacer una cavidad en un fragmento de sal amoniaco, humedecer ligeramente la superficie interior y colocar en seguida en ella una gota de amalgama de potasio; la amalgama de amonio se sale al poco tiempo por los bordes de la cavidad.

Todavía no se ha podido obtener el amonio aislado ni amalgamado con ningun otro metal que con el mercurio: la amalgama producida por la accion de la electricidad es tan poco estable, desde que deja de hallarse bajo la influencia eléctrica, que no se la puede someter á esperimentos decisivos. Esta amalgama, agitada en el aire atmosférico seco, produce gas hidrógeno y amoniaco, cuyos gases se desprenden tambien cuando se la sumerge en éter, petróleo y cloro. Si se separa de la sal amoniaco la amalgama que se obtiene por la reduccion de esta sal en polvo, por medio de la amalgama de potasio, y se la coloca en un vaso lleno de gas hidrógeno, se la puede conservar, aun á una temperatura bastante elevada, porque la presencia del potasio parece contribuye á que los elementos constituyentes del amonio permanezcan unidos. Cuando se enfria fuertemente esta amalgama, por ejemplo, con una mezcla de éter y ácido carbónico sólido, se observa, segun las esperiencias de Grove, que se contrae mucho, se endurece y vuelve quebradiza como el hierro colado. Su fractura es concheada, de color gris azulado con algun brillo metálico. Cuando la temperatura se eleva hasta el punto en que se liquida la amalgama, se desprende hidrógeno y gas amoniaco. La amalgama de amonio preparada por medio de la amalgama de potasio ó de sodio en una cavidad practicada en un pedazo de sal amoniaco humedecido, que retiene todavía potasio ó sodio, se puede conservar por muchas semanas en petróleo per-

fectamente anhidro; porque como acabamos de decir, sus elementos permanecen unidos por la presencia de metales alcalinos mas poderosos. En este caso se forma probablemente una combinacion química de hidrargiruro potásico con hidrargiruro amónico que se conserva mejor que la amalgama simple.

Así que, hasta el presente no conocemos el amonio sino combinado con el mercurio ó sea en estado de amalgama. Cuando esta amalgama está saturada tiene un color gris de plomo, es cristalina, mas ligera que el agua, y se descompone en la superficie del líquido con desprendimiento de calor y de vapores si contiene mucho amonio. Si está menos cargada de este metal, tiene una consistencia butirosa y color argentino, y permite amasarla entre los dedos; cristaliza en cubos cuando la temperatura disminuye hasta el punto de congelacion; no se amalgama con el hierro ni con el platino, y deja desprender, cuando se convierte en álcali, una cantidad de gas hidrógeno que asciende á la mitad del volumen que la amalgama pierde cuando se reproduce el álcali. Davy ha hallado que contiene $\frac{1}{12000}$ de su peso de amonio: Thénard y Gay-Lussac dicen, por el contrario, que el peso del mercurio aumenta $\frac{1}{1800}$, pero ninguna

de estas aserciones puede ser considerada como exacta. El éter y el alcohol la descomponen con mas rapidez que el agua; se desprende gas hidrógeno y el amoniaco se disuelve en el líquido.

El amonio está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Nitrógeno. . .	78,005	1
Hidrógeno. . .	21,995	4

Su peso atómico se representa por 226,954; su fórmula es NH_4 .

El óxido de amonio no puede existir sino combinado con los cuerpos electronegativos. Tan pronto como el amonio se halla en contacto con el agua se combina con ella con desprendimiento de calor y convierte en hidrato de óxido de amonio: 1 equivalente de amonio se une á 1 átomo de agua, de modo que $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ se transforma en $\text{NH}_4 + \text{O}$, y el óxido producido se combina con mayor cantidad de agua y convierte en hidrato.

El óxido amónico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Amonio.	$\left. \begin{array}{l} \text{N} = 54,144 \\ 4\text{H} = 15,271 \end{array} \right\} \dots 69,415$. . . 1
Oxígeno. 50,585	. . . 1

Peso atómico, = 326,954; fórmula = $\text{NH}^4 + \text{O}$ ó NH^4 . 100 partes de agua colocada en una atmósfera de gas amoniaco, entre 0° y + 15°, absorben 4,77 partes de gas en peso; lo que corresponde á un equivalente de amoniaco para cuatro átomos de agua, de los cuales uno entra en la constitucion del óxido de amonio, que con el resto forma un hidrato. Este hidrato, cuyo peso específico es el de 0,872, es líquido y está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Oxido amónico..	$\left. \begin{array}{l} \text{NH}^3 = 32,3 \\ \text{H} = 16,9 \end{array} \right\} 49,2$. . . 1
Agua. 50,8	. . . 3

El hidrato amónico se descompone en todos los demas gases; de modo que el gas amoniaco se desprende hasta la saturacion en razon de la temperatura, mientras existe hidrato de óxido amónico disuelto en el agua. Por esta circunstancia este hidrato exhala siempre olor á amoniaco, tanto mas fuerte, cuanto menor es la cantidad de agua libre. A una temperatura moderada, la descomposicion es tan viva que el gas amoniaco se desprende con efervescencia. Si se enfria el hidrato amónico hasta -40° forma una masa sólida. Cuando el enfriamiento es repentino, se convierte en una masa opaca y gelatinosa. Si el hidrato se halla disuelto en poca agua libre, y el enfriamiento se ha efectuado con lentitud, se forman largos prismas aciculares con lustre sedoso; pero se ignora si en estos cristales el óxido amónico se halla combinado con 3 ó mayor número de átomos de agua.

Se obtiene un hidrato de óxido amónico correspondiente al hidrato potásico cristalizado = KH^5 , haciendo llegar amoniaco al agua, enfriada constantemente, hasta que el gas la atravesase sin ser absorbido. Se consigue por este medio un liquido de un peso específico de 0,912, que contiene 23,226 por ciento de amoniaco, transformado en óxido amónico = $\text{NH}^4 + 5\text{H}$. La solucion del hidrato de óxido

amónico en el agua es uno de los reactivos mas indispensables y con mas frecuencia empleados en los laboratorios de química, por lo que es de la mayor importancia obtenerle puro. Se conoce esta solucion con el nombre vulgar de *amoniaco cáustico liquido* ó simplemente *amoniaco cáustico*. Esta denominacion, que ya hemos usado, la conservaremos en lo sucesivo, aunque segun lo que antecede, es evidente que este líquido no es una simple solucion del gas amoniaco en el agua.

Se prepara el amoniaco cáustico calentando una mezcla de partes iguales de sal amoniaco pulverizada (cloruro amónico) y cal viva reducida tambien á polvo, y haciendo que el gas que se desprende vaya á parar por medio de un tubo de vidrio á una masa de agua destilada que le absorba. Se continúa la operacion hasta que el agua se halla tan saturada como se desea. En este procedimiento el cloro del cloruro amónico se combina con el calcio de la cal y el amonio se une al oxígeno de esta para formar óxido amónico, que á su vez se descompone inmediatamente en agua y amoniaco; este último se desprende en estado de gas, en tanto que el agua se halla retenida por el cloruro cálcico.

Aunque el gas puede desprenderse de una mezcla seca, como lo hemos indicado al hablar de la preparacion del gas amoniaco, este método no es, sin embargo, muy ventajoso para obtener el amoniaco cáustico líquido. Es preferible añadir sucesivamente agua por pequeñas porciones á las materias secas introducidas en el aparato destilatorio: entonces la cal se combina con el agua con mucho desprendimiento de calor, ó lo que es lo mismo, se apaga. La temperatura que se produce en este caso, así como tambien el agua que se añade, facilitan la descomposicion de la masa y el gas se desprende con violencia. Cuando disminuye el desprendimiento de gas, se añade mas agua y continúa de este modo hasta que la adicion de nueva agua no acelere el desprendimiento de gas; en cuyo caso la masa adquiere una consistencia pastosa. Interin se añade el agua no hay necesidad de favorecer la accion con el fuego, pero cuando se calienta ligeramente el vaso destilatorio, vuelve á desprenderse el gas y se continúa aplicando calor hasta que deja de haber produccion de gas amoniaco.

Indicaré algunos detalles relativos á estos procedimientos, ya sea operando con el agua ó sin ella.

1.º *Sin agua.* Se toma una retorta de vidrio tubulada, de grés ó de hierro; se la adapta un tubo de seguridad, é introduce una mezcla, de partes iguales de sal amoniaco y cal viva, ambas sustancias finamente pulverizadas; se aplica un recipiente tubulado y enloda de cuyo túbulo parte un tubo largo encorvado como lo indica la fig. 2, lám. IV. Este tubo penetra hasta el fondo de un frasco mediado de agua destilada, que se tiene cuidado de enfriar durante la operacion rodeándole de hielo ó nieve, y en su defecto teniéndole sumergido en agua fria que se procura renovar con frecuencia. Puédesse cerrar la boca del frasco con un tapon de corcho por el cual atraviesa el tubo de vidrio, pero no debe estar tapado herméticamente. Se coloca la retorta en baño de arena y se la calienta gradualmente hasta que se enrojece el fondo, y se observa que no pasa mas gas á el frasco. El gas amoniaco sale al principio mezclado con el aire atmosférico contenido en el aparato; así que, por lo comun, se pierde un poco de amoniaco, pero la mayor parte es absorbido por el agua. En seguida, las burbujas que atraviesan el agua son menos numerosas á medida que disminuye el aire mezclado con el gas, y despues son absorbidas con un ruido particular; pero casi siempre queda cierta porcion de aire que asciende á la superficie despues de la absorcion de cada burbuja. El frasco se calienta, y si no se tuviese la precaucion de enfriarle de continuo, una parte del gas disuelto por el agua se desprenderia de nuevo. Quanto mas frio está el líquido, tanto mayor es la cantidad que disuelve de gas. Cuando se ejecuta esta operacion en una época del año en que no hay hielo ni nieve para mezclar con el agua en que se sumerge el frasco, lo mejor es fraccionar en varias porciones el agua que se ha de saturar, y renovar con otra la que principia á calentarse. Durante este tiempo, se enfria la primera porcion sumergiendo el frasco en agua, y se puede sustituir á la segunda cuando se calienta. Llega un tiempo en que las burbujas atraviesan el agua sin disolverse, lo que indica que esta se ha saturado; en cuyo caso se observa que el volumen se halla casi duplicado. Entonces se separa el frasco y reemplaza con otro. Una libra de sal amoniaco suministra la cantidad necesaria de gas amoniaco para saturar hasta el máximun dos tercios de libra de agua á la temperatura de 0°. Se obtiene una disolucion bastante concentrada cuando se pone una libra de sal por libra de

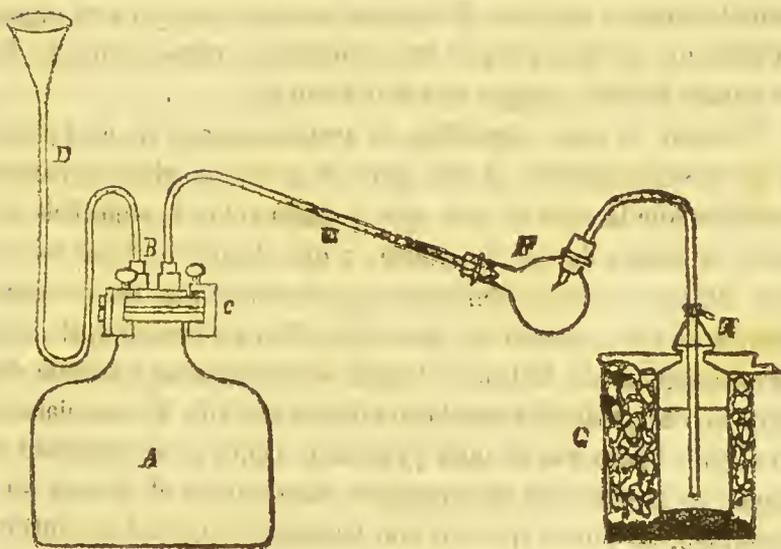
agua. Algunos autores prescriben libra y media, pero es demasiado. El amoniaco se conserva en un frasco con tapon esmerilado. Cuando se prepara el amoniaco cáustico por este método, el gas que se desprende al fin de la operacion tiene un olor empireumático, que procede de la mezcla, casi inevitable, de una pequeña cantidad de materias orgánicas, que descompone el calor. El residuo que queda en la retorta, es cloruro cálcico mezclado con cloruro cálcico básico. Al ocuparnos de las sales, en el artículo *Cloruro cálcico*, indicaré la utilidad que puede sacarse de él.

Tambien se prepara el amoniaco cáustico, ejecutando la operacion en cilindros de hierro colado, de los cuales se conduce el gas por medio de un tubo á un recipiente de vidrio tubulado, en el que se condensa el agua que se produce durante la operacion: de el túbulo del recipiente sale otro que va á parar á un frasco que contiene agua destilada. Por este medio se evita el hacer uso de retortas de vidrio, que rara vez pueden servir para mas de una operacion.

2.º *Con agua.* Puede emplearse en este caso el aparato que acabamos de describir. Se vierte agua por el tubo de seguridad, pero de modo que caiga en medio de la masa; porque si el agua corriese por las paredes, los vasos de vidrio ó de porcelana se romperian con facilidad por el calor que se desenvuelve. Por esta razon algunos químicos recomiendan se haga uso de matraces de cuello recto en vez de retortas, á los cuales se adapta exactamente un tapon que da paso á dos tubos de vidrio: el uno de seguridad, y el otro de desprendimiento; este último conduce el gas á el recipiente tubulado, desde el cual se le dirige á el agua que ha de saturar, ó directamente al frasco de absorcion. La primera disposicion del aparato, es bajo todos conceptos la mas conveniente; pues aunque por medio de la otra se obtiene un amoniaco muy concentrado, deja una mancha cuando se le evapora en un vidrio de reloj, lo que no se observa si se pone un frasco entre el vaso de desprendimiento y el de condensacion.

Los vasos de vidrio peligran siempre en esta operacion. Nos es mas cómodo hacer uso de los de cobre ó de hierro colado. La forma mas ventajosa que puede darse á estos vasos es la de una cucúrbita destilatoria, que termine por un cuello de la longitud de tres á cuatro pulgadas, cuya abertura debe estenderse á los lados

y formar un disco de una pulgada de diámetro, estar bien pulimentado y ser bastante resistente. A la boca de la cucúrbita se adapta una tapadera del mismo metal, provista de otro disco bien pulimentado que ajuste exactamente. La tapadera debe tener dos túbulos algun tanto cónicos, cuyos bordes deben estar un poco redondeados, á los cuales puedan adaptarse corchos; el uno da paso á un tubo de seguridad y el otro al de desprendimiento. Entre los dos discos se coloca un pedazo circular de piel empapado previamente en una mezcla fundida de cera y sebo; se ajustan exactamente los discos y asegura por medio de tres tornillos de presión dispuestos á igual distancia unos de otros. La figura presente indica



esta disposición. A, es la cucúrbita; B, la tapadera; C, los tornillos que comprimen los discos de la tapadera y cuello de la cucúrbita con la piel; D, representa el tubo infundibuliforme por el que se introduce el agua; E, el de desprendimiento; F, el pequeño recipiente tubulado en que se reúne el líquido que pudiera eva-

porarse, cuyo túbulo da paso á el gas que va á parar al frasco de absorcion (1).

El uso de este aparato es muy cómodo, y sus dimensiones pueden variar. Se le puede armar y desarmar fácilmente: no hay que temer que se rompa, y la operacion marcha con mucha rapidez. Este aparato no debe faltar en ningun laboratorio bien montado.

El amoniaco cáustico flúido es un líquido incoloro, que posee en el mas alto grado el olor del amoniaco; este olor es casi sofocante cuando el líquido está muy saturado. Por esta razon se le daba en otro tiempo el nombre de *espíritu fétido*. Tiene un sabor lixivial, fuerte y desagradable; irrita la piel y produce una vexicacion. Espuesto al aire libre atrae el ácido carbónico, se trasforma en parte en carbonato de óxido de amonio, al mismo tiempo que se descompone otra porcion de él, formándose gas amoniaco, que se desprende. Por estas dos causas hay que conservarle en frascos herméticamente tapados. No puede hacerse uso con este objeto de tapones de corcho, porque los ennegrece y corroe como lo hacen los demas álcalis, aunque con mas lentitud.

— Cuando su peso especifico es próximamente de 0,91, hierve á $+45^{\circ}$ y se desprende el gas; pero el grado de ebulicion aumenta á medida que la capa de aire que se halla sobre la superficie del líquido se satura de gas amoniaco, y que el agua contiene menos de este último. La disolucion hierve igualmente á una temperatura inferior á $+45^{\circ}$, cuando su peso especifico no llega á 0,91. Segun las esperiencias de Dalton, el agua perfectamente saturada de gas amoniaco al grado de congelacion hierve á $+10^{\circ}$. El amoniaco líquido es mas ligero que el agua, y cuanto menor es su densidad tanto mayor es la cantidad de amoniaco existente en él. Segun su peso especifico, se puede apreciar con bastante exactitud la cantidad de hidrato de óxido amónico que contiene. Varios químicos, partiendo de sus esperiencias, han dado tablas que tienen por objeto indicar la cantidad de amoniaco que absorbe el agua para llegar á cier-

(1) La figura representa este frasco sumergido en un baño de cobre ó de hoja de lata G, en cuyo fondo se pone arena, de modo que la boca del frasco salga fuera de él; despues se le rodea de hielo y llena el vaso de agua. El exceso de agua sale por un tubo que se adapta á el vaso; H, representa un cueprrucho de papel que abraza el tubo é impide que pase el polvo.

tos grados de densidad, entre los cuales se han intercalado los demas. La tabla mas exacta parece ser la de Davy (los números anotados con estrella han sido hallados por la experiencia, y han servido para calcular los otros).

Peso específico de la disolucion.	Amoniaco.	Peso específico de la disolucion.	Amoniaco.
0,8720*	32,5	0,9000	26,00
0,8875	29,25	0,9054*	25,37
0,9166	22,07	0,9545	11,56
0,9255*	19,54	0,9597	10,82
0,9326	17,52	0,9619	10,17
0,9385	15,88	0,9629	9,60
0,9435	14,53	0,9692*	9,50
0,9476	13,46	0,9639	9,09
0,9513	12,40	0,9713	7,17

Esta tabla indica la cantidad de amoniaco que ha sido absorbida por el agua. Para saber qué cantidad de óxido amónico existe en ella, se multiplica el número que expresa el peso específico del amoniaco por 52,444, ó por la cantidad de agua que transforma 100 partes de amoniaco en óxido amónico, y el cociente se añade al número que representa el amoniaco.

El amoniaco cáustico es el disolvente de una porcion de cuerpos que no disuelve el agua pura. En general disuelve los mismos cuerpos que los hidratos de los álcalis fijos; sin embargo, por lo comun, es un disolvente menos enérgico que estos: algunas veces no disuelve ciertas sustancias, ó forma con ellas combinaciones muy poco solubles, que disuelven los hidratos de los álcalis fijos. Disuelve tambien varias sales metálicas; tales como las de zinc, cobalto, nikel, cobre y plata; con las cuales el óxido amónico forma un compuesto amoniacal, y en su defecto una sal de óxido amónico, precipitándose el óxido metálico.

He indicado ya, tom. I, pág. 158, los cambios, que se efectúan cuando se hace llegar cloro al amoniaco cáustico líquido, en cuyo caso se forma cloruro amónico y queda nitrógeno en libertad. Si el líquido está muy concentrado se descompone el amoniaco con esplosion, y á cada burbuja que salta se observa desprenderse luz; lo que no debe inspirar ningun temor. Este fenómeno no es debido á la formacion simultánea del cloruro nítrico, que hace esplosion antes de que pueda depositarse. Si, por el contrario, el líquido está menos

concentrado, la descomposicion se verifica sin ningun fenómeno notable.

Comunmente se hace uso del amoniaco para precipitar las tierras propiamente dichas y los óxidos metálicos, para lo que es mas á propósito que los álcalis fijos; porque por la evaporacion, no tan solo se puede eliminar el exceso de álcali, si que tambien sublimar la sal formada con el ácido, evaporando el líquido y esponiendo el residuo al fuego.

Pero para estos usos es preciso que el amoniaco cáustico sea puro. Obtenido por el método que he indicado, resulta exento de materias sólidas que pudieran quedar despues de la evaporacion, de lo que es preciso cerciorarse. Contiene con mas frecuencia una materia volátil, que es el ácido carbónico, que puede conducir á resultados inexactos cuando se emplea el amoniaco como precipitante. Es de sumo interés para el químico conocer la cantidad de ácido carbónico que pudiera existir en el amoniaco de que hace uso. Con este objeto se mezcla con agua de cal ó de barita. Si contiene mucho ácido carbónico, se enturbia al momento por el carbonato de cal ó de barita que se precipita; si existe en corta cantidad no precipita inmediatamente; pero pasadas 12 horas, se advierte sobre las paredes, cuando se inclina el vaso, que estaban cubiertas con el líquido, que se han depositado unos granitos cristalinos de carbonato térreo. El amoniaco que contiene ácido carbónico, se utiliza en muchos casos; tan solamente no es posible hacer uso de él, cuando el carbonato de óxido de amonio puede producir un precipitado que no se formaria con el hidrato de óxido amónico, tal como en las disoluciones de las tierras alcalinas. El ácido carbónico contenido en el amoniaco, procede, las mas veces, de la cal empleada. Sin embargo, el amoniaco exento de ácido carbónico le adquiere con el tiempo, si se destapa el frasco con frecuencia, no está completamente lleno ó no se halla perfectamente tapado.

El amoniaco cáustico se usa en medicina; bien sea para escitar los nervios olfativos, ó bien para producir flictenas sobre la piel, ó simplemente un eritema; finalmente hace parte de muchos medicamentos compuestos.

El óxido de amonio forma con los ácidos sales muy diferentes de las que resultan de la combinacion del amoniaco con los áci-

dos anhidos. Se ha creído por mucho tiempo, y quizá opinan así todavía bastantes químicos, que la base es la misma en ambas especies de sales, con la diferencia de que las unas son anhidas y en las otras existe un átomo de agua de cristalización. En vez de considerar el sulfato de óxido amónico como una combinación de

ácido sulfúrico con el óxido de amonio $=\text{NH}^+\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, se la mira como constituido de sulfato de amoniaco con un átomo de agua $=$

$\text{NH}^+\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}+\text{H}$. Pero el átomo de agua que se admite en esta combinación no puede ser eliminado para formar una sal anhidra, puesto que se halla retenido hasta que se descompone completamente la sal. Sin embargo, las experiencias de Rose nos han dado á conocer un verdadero sulfato amónico que posee la propiedad poco común en las sales amoniacales, de disolverse en el agua sin que el amoniaco se transforme inmediatamente en óxido amónico; el cual interin experimenta este cambio, poseyendo propiedades diferentes de las de la sal de óxido amónico: estas propiedades demuestran que la colocación de los átomos en el ácido no es la misma que en las combinaciones de este con las oxibases. Por una razón análoga se han considerado las sales haloideas de amonio como compuestos, en los cuales el amoniaco se hallaría combinado con el hidrógeno de los cuerpos halógenos. Mas después que sabemos que en la descomposición del cloruro de amonio por la amalgama de potasio, este metal reemplaza el amonio, y que el amonio se une al mercurio, debemos concluir que el hidrógeno que se había mirado como perteneciente á el ácido, en el cloruro de amonio, debe considerarse como parte constituyente del principio electropositivo de la sal; esto es, del amonio.

Muchos químicos han vacilado en decidirse respecto á esto; de lo que ha resultado cierta confusión en los nombres de las sales formadas por dos bases tan diferentes: comunmente se les ha llamado *sales amoniacales*, añadiendo para expresar las sales amoniacales propiamente dichas, la palabra *anhidas*. A medida que se confirma la idea que se forma de la diferencia real de estas sales, respecto á su composición, crece la necesidad de dar á cada clase un nombre particular. El medio mas natural es llamar *sales amoniacales* á aquellas que están constituidas por el amoniaco, y *sales de amonio* las que tienen por base el amonio ó su óxido. Es preciso

tomar en consideracion los inconvenientes inseparables del tránsito del nombre de un cuerpo á otro ; pero las ventajas que resultan de las nociones ciertas, y de las aserciones en que están fundadas , son de demasiada importancia para que renunciemos á añejas habitudes. En lo que precede , vemos que la denominacion de *sales amoniaca-tes* ha sido empleada con frecuencia en la antigua acepcion vulgar; pero segun lo que acabo de esponer , se hará aplicacion del principio de nomenclatura establecido en este lugar.

SULFUROS DE AMONIO.

El amonio se combina con el azufre en todas las proporciones en que lo hacen el potasio y el sodio, y aun forma todavía una combinacion mas elevada que se ha supuesto en el potasio y sodio, pero que no se ha podido obtener hasta el presente. El procedimiento para obtener estos compuestos puede variar , pero el mas sencillo para preparar los grados fijos de combinacion, consiste en mezclar exactamente el sulfuro potásico anhidro con el cloruro amónico, y calentar la materia poco á poco en un aparato destilatorio conveniente. El potasio se une al cloro, y se sublima un sulfuro amónico correspondiente al sulfuro potásico. Se debe emplear el cloruro amónico en exceso ; porque si predomina el sulfuro potásico, y este no se halla en el máximun de sulfuracion, pasará á este grado quitando azufre á el amonio, cuyos elementos se separarán y se desprenderá gas amoniaco é hidrógeno. Debo advertir, sin embargo, que hasta el presente, no se han examinado lo bastante los diferentes sulfuros de amonio, y que carecemos de detalles exactos.

1.º *Monosulfuro de amonio.*

Se le obtiene anhidro cuando se mezcla el gas amoniaco seco con menos de la mitad de su volúmen de gas sulfido hidrico anhidro. Este condensa el doble de su volúmen de gas amoniaco, y forma un compuesto sólido cristalino, que se puede sublimar sin que se altere en un exceso de gas amoniaco. El amoniaco ejerce sobre el gas sulfido hídrico una accion descomponente análoga á la que se observa cuando se le pone en contacto con el agua: se une á el hidrógeno para formar amonio, que se combina con el azufre; pero

el sulfuro de amonio no se descompone como el óxido de amonio, á una temperatura mas elevada.

Se obtiene el monosulfuro de amonio por la via húmeda, dividiendo una cantidad de hidrato de óxido amónico en dos partes iguales, y saturando una con gas sulfido hidrico, que se hace llegar á ella en forma de gas, y al abrigo del aire. El sulfido hídrico trasforma primero el óxido de amonio en sulfuro de amonio, y el exceso del sulfido se une al sulfuro para formar un sulfhidrato de amonio, hasta tanto que 1 átomo de sulfuro amónico se haya unido á otro de sulfido hídrico. Hecho esto, se añade la otra mitad del hidrato de óxido amónico, que encuentra la cantidad de sulfido hídrico exactamente necesaria para trasformarse en sulfuro de amonio. Si se ha operado exactamente al abrigo del aire, se obtiene un líquido incoloro, de un olor y sabor hepáticos y amoniacaes á la vez, que ejerce una reaccion alcalina y disuelve los sulfidos, con los que forma sales solubles; en contacto con los ácidos deja desprender gas sulfido hidrico, y se forman sales de óxido de amonio sin precipitacion de azufre. Absorbe con mucha avidéz el oxígeno del aire. De los 2 átomos de sulfuro de amonio, el 1 se convierte en óxido de amonio, y el otro pasa á bisulfuro, que comunica al líquido un color amarillento.

El monosulfuro de amonio está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Amonio.	53,012	4
Azufre	46,988	1

El peso atómico se representa por 428,119: y su fórmula por NH_4S ó $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_4$.

2º. Bisulfuro de amonio.

Se obtiene en estado líquido, haciendo digerir suavemente en un frasco tapado una disolucion, algun tanto diluida; de la combinacion anterior con flores de azufre lavadas, y continuando la digestion hasta que no disuelva mas. Resulta en este caso una solucion de color amarillo opalino, que tiene el mismo olor y sabor, y ejerce las mismas reacciones que el cuerpo precedente; pero cuando se la pone en contacto con los ácidos, se desprende sulfido hí-

drico, y se precipita azufre. Todavía no se ha obtenido el bisulfuro en estado sólido y anhidro.

Se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Amonio.	36,065.	1
Azufre	63,935.	2

Su peso atómico está representado por 629,204, y su fórmula por NH_4S^2 ó $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_4$. Segun lo que hasta el dia sabemos, este sulfuro no hace papel de sulfobase.

3.º y 4.º *Trisulfuro y quadrisulfuro de amonio.*

Todavía no se les ha podido obtener, pero se sabe que pueden existir bajo la forma sólida, asi como tambien disueltos en una corta cantidad de agua. Si se añade mayor cantidad de este líquido, se separa azufre y se forma bisulfuro, que queda disuelto.

5.º *Quintisulfuro de amonio.*

Se obtiene por la via seca, destilando una mezcla de hígado de azufre y cloruro amónico. Segun Fritzsche, se obtiene por la via húmeda, haciendo llegar gas amoniaco á una disolucion concentrada de sulfhidrato de amonio hasta que se sature, y poniéndola en contacto con un exceso de azufre hasta que no disuelva mas. Despues se satura el exceso de amoniaco por el gas sulfido hídrico, y si todavía el líquido no se convierte en una masa cristalina, es preciso hacer llegar nueva cantidad de gas amoniaco, añadir azufre y saturar el exceso de amoniaco por el gas sulfido hídrico. En este procedimiento se tiene por objeto el producir en la cantidad primitiva de agua nuevas cantidades de compuesto, mayores que las que el líquido puede mantener en disolucion. Cuando el líquido se ha convertido en una masa cristalina, se tapa exactamente el vaso, se le calienta suavemente hasta que se disuelvan los cristales, y se le deja enfriar: el quintisulfuro se deposita en gruesos cristales de color rojo anaranjado. Estos cristales, que tienen con frecuencia $\frac{1}{2}$ pulgada de longitud y algunas líneas de grueso, son unos prismas cuadriláteros, cuyas facetas terminales son oblicuas á las aristas, á las cuales se asocian todavía muchas facetas secundarias. Es- puestos al aire se descomponen, convirtiéndose una parte en sulfuro

de amonio, que se desprende, y otra en hiposulfito de óxido amónico, que queda mezclado con azufre, del que se le puede separar por el agua. La humedad atmosférica acelera considerablemente esta trasformacion. El quintisulfuro de amonio cristalizado, puesto debajo de una campana sobre ácido sulfúrico, deja desprender sulfuro de amonio, que es absorbido por el ácido sulfúrico: ambos cuerpos se descomponen y precipitan su azufre, el que queda bajo la forma de un agregado de pequeños cristales que conservan la forma y colocacion de los cristales destruidos. Aun en vasos cerrados se alteran los cristales á espensas del aire que aquellos contienen. En contacto con el agua se descomponen; se forma bisulfuro de amonio que queda disuelto, y se precipitan 3 átomos de azufre; pero es cosa singular: este azufre se encuentra en el estado alotrópico S_{γ} , es decir, bajo la forma de azufre blando, que se endurece poco á poco y trasforma en un magma de cristales microscópicos. Los cristales de quintisulfuro se disuelven por el contrario en el alcohol, y forman un líquido de un amarillo anaranjado, en el que cristaliza insensiblemente el azufre.

El quintisulfuro está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Amonio	18,41	1
Azufre.	81,59	5

Peso atómico, = 1232,779, fórmula, = NH^4S^5 ó $\overset{22}{NH}^5$.

6.º *Septisulfuro de amonio.*

Es un grado de sulfuracion todavía mas elevado que el persulfuro que forman los álcalis fijos (1), el cual ha sido descubierto por Fritzsche, y se obtiene separando por la evaporacion el sulfuro de amonio de la combinacion anterior. Dejando enfriar debajo de una campana grande de vidrio una solucion caliente y concentrada de

(1) Quizá este compuesto esté representado en los álcalis por el sulfuro que se forma cuando se digiere con azufre una disolucion de hígado de azufre en alcohol anhidro, en la que el agua hace que se precipite una cantidad abundante de azufre.

quintisulfuro, se observa que se deposita sobre la pared interior, una especie de rocío producido por los cristales de sulfuro de amonio, y en la cápsula se forman cristales pequeños rojos de septisulfuro. Se obtiene también calentando suavemente la solución en contacto con el aire, ó en un vaso cerrado, añadiendo azufre. Los cristales de quintisulfuro, cuando se descomponen en un vaso grande cerrado, dejan un armazón hueco formado de cristallitos de septisulfuro. Estos cristales son de color rojo de rubí, y se diferencian por su forma de los de quintisulfuro. El septisulfuro es mucho más estable que el quintisulfuro, y se le puede conservar muy bien en un vaso lleno perfectamente tapado, y resguardado de la luz radiante y del calor. El agua, en la que es insoluble, le descompone, pero con más dificultad y lentitud que el quintisulfuro; aun el ácido clorohídrico no le descompone con rapidez.

Está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Amonio. . .	13,88.	4
Azufre. . .	86,12.	7

Peso atómico, =1635,11; fórmula, = NH^4S^7 ó NH^4

Independientemente de estos compuestos se obtienen por varios medios mezclas de los sulfuros de amonio, que merecen hagamos mención de ellas en este lugar.

Cuando se hace pasar simultáneamente gas amoníaco y vapor de azufre por un tubo de porcelana candente, pero sin elevar demasiado la temperatura, el amoníaco se descompone de tal modo que 3 átomos se unen al hidrógeno del cuarto átomo del amoníaco para formar amonio, que se combina con el azufre, interin que el nitrógeno del cuarto átomo se desprende. En este caso el sulfuro de amonio se condensa en la parte fría del tubo en cristales amarillos bastante gruesos, cuya composición todavía no se ha determinado. Si se eleva más la temperatura del tubo, la descomposición del amoníaco es más completa: se obtiene hidrógeno, nitrógeno, gas sulfido hídrico, y se subliman cristales de sulfhidrato de amonio que se diferencian bastante de los del sulfuro de amonio, porque son incoloros y mucho más volátiles: se fijan en un punto bastante más distante de la parte calentada del tubo que los de sulfuro de amonio, si es que la formación de estos se efectúa al mismo tiempo.

Destilando una mezcla de 1 parte de azufre, 2 de cal viva y 2 de cloruro amónico, pasa un sulfuro de amonio en estado líquido. En esta operación, el azufre actúa sobre la cal para formar sulfato cálcico y sulfuro de calcio, que descompone el cloruro de amonio: el calcio se une al cloro y el azufre al amonio. El producto de la operación es un líquido de color amarillo oscuro, que humea fuertemente en contacto con el aire y con el gas oxígeno, pero no con los gases que carecen de este cuerpo. La propiedad de humear es debida á que se evapora y oxida al aire; en cuyo caso se produce una sal fija y se separa azufre que se precipita, formando como un humo. Se conoce de muy antiguo, y sin embargo su composición nunca ha sido examinada. Los químicos antiguos le llamaban indistintamente *spiritus sulphuris Beguini* y *licuor fumans Boylei*. Puede disolver mayor cantidad de azufre; entonces pierde la propiedad de humear y adquiere una consistencia oleosa; pero el azufre que disuelve se precipita cuando se vierte agua sobre él.

DEL AMONIO Y ÓXIDO DE AMONIO COMBINADOS CON LAS CÓPULAS.

El amoniaco, así como el amonio y su óxido, forman combinaciones copuladas de naturaleza básica, en las cuales los compuestos orgánicos ó inorgánicos hacen oficio de cópulas. Estas combinaciones se unen á los oxácidos y á los hidrácidos para formar sales particulares, cuyas propiedades difieren mucho de las de las sales de amonio. Si se las descompone por una base mas fuerte, abandonan la cópula con el óxido de amonio, el que, del mismo modo que si se hallase libre, se convierte en agua y en un compuesto de amoniaco con la cópula. Las mas notables son las bases salinas vegetales que describiré en la *Química orgánica*. Al tratar del platino haré mención de otras combinaciones semejantes, en las cuales el cloruro platínico amidado y el amiduro platínico constituyen las cópulas. La combinación que forma con el amiduro platínico ofrece la particularidad de que el óxido de amonio permanece bajo la forma de hidrato cristalizado, y representa un álcali que rivaliza en causticidad con los álcalis fijos. Destilando los cuerpos nitrogenados orgánicos, se obtienen muchos compuestos semejantes, en los cuales, los carburos hídricos figuran como cópulas. En

este caso se hallan la anilina, la odorina, la animina, etc., de que hablaré en su respectivo lugar. Solo describiré ahora, como un ejemplo de estos compuestos, el óxido úrico amoniacal, del que ya hemos hecho mencion varias veces, especialmente cuando nos hemos ocupado del ácido cianúrico y del sulfido del mismo radical, el sulfido úrico. Sin embargo, entre los compuestos de este género, es uno de aquellos, en los cuales el carácter básico del amoniaco se halla menos marcado.

Oxido úrico amoniacal ó uréa.

Segun los descubrimientos de Wöhler, se obtiene este cuerpo por una via inorgánica evaporando lentamente una solucion acuosa de cianato de óxido amónico: los elementos se agrupan primero de tal modo, que el hidrógeno y el oxigeno que trasforman el amoniaco en amonio se dirigen del polo electropositivo al electronegativo, y se combinan con los elementos del ácido ciánico. Antes de la evaporacion la sal es $\text{C}^2\text{N}^2\text{O} + \text{NH}^4\text{O}$, y despues se forman cristales compuestos de $\text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{O}^2 + \text{NH}^3$, que es el óxido úrico amoniacal.

Liebig ha indicado para su preparacion el método siguiente, que es bastante menos costoso: se toma una mezcla de 28 partes de sal lixivial de la sangre y 14 de manganesa (óxido mangánico) finalmente pulverizados, y se calienta la materia colocada sobre una chapa de hierro (y no en un crisol), hasta el rojo naciente; la mezcla se enciende espontáneamente, y quema con lentitud; agitándola sin intermision, se impide el que se aglomere y se favorece el acceso del aire. Despues que se ha enfriado la masa quemada, se la trata con agua fria, y el líquido que se obtiene se mezcla con 20 $\frac{1}{2}$ partes de sulfato amónico desecado, sal que se encuentra en el comercio, ó se prepara con este objeto saturando el ácido sulfúrico con el carbonato amónico, y evaporando la materia hasta sequedad. Es ventajoso reservar el líquido concentrado de la primera digestion obtenido con la sal lixivial de la sangre quemada; disolver en el último líquido de locion, á la temperatura ordinaria, el sulfato amónico, y mezclar esta solucion con el primer líquido concentrado. Ordinariamente se forma desde luego un precipitado abundante de sulfato potásico, del cual se separa el líquido por decantacion: se evapora este en seguida en baño de maria, ó en un sitio cálido, procurando que no lierva, en cuya operacion se depositan constantemente costras

crystalinas de sulfato potásico y se separa toda la cantidad posible de líquido. Se evapora este último líquido hasta sequedad, y se trata la masa que resulta con alcohol hirviendo de 0,80 á 0,90, que disuelve el óxido úrico amoniacal, el cual se separa del líquido por la evaporacion y el enfriamiento, bajo la forma de cristales, quedando los sulfatos sin disolver. De una libra de sal lixivial de la sangre se obtienen próximamente 4 onzas de óxido úrico amoniacal incoloro y en hermosos cristales.

Por la combustion al aire de la mezcla de sal lixivial de la sangre y manganesa, se forma fácilmente un cianato potásico que se disuelve en el agua fria sin descomponerse; es preciso evitar el calentar el líquido, porque en este caso se descompone y se forma amoniaco y bicarbonato potásico. De la mezcla de cianato potásico y sulfato amónico, resulta sulfato potásico y cianato amónico, que á una temperatura poco elevada se trasforma en óxido úrico amoniacal.

El oxígeno de la manganesa, como podemos observar, es insuficiente para convertir el cianógeno de la sal lixivial de la sangre en ácido ciánico; pero la adición de una cantidad mayor tendria el inconveniente de trasformar en carbonato potásico una parte del cianato potásico formado; por lo que es preferible ejecutar la operacion al aire para que se fije el oxígeno de este, que falta en el manganeso. Las esperiencias ejecutadas para trasformar completamente todo el cianógeno de la sal lixivial en ácido ciánico, por medio de una cantidad calculada de manganesa y de carbonato potásico, no han dado resultados mas satisfactorios que la tostacion lenta de esta sal con una cantidad insuficiente de manganesa.

Ocurre algunas veces que la solucion que contiene el sulfato potásico y el óxido úrico amoniacal, se halla coloreada de amarillo por el cianoferrido amónico ó potásico que se disuelve en el alcohol, cuyo color comunica á los cristales de óxido úrico amoniacal; se le separa fácilmente añadiendo una pequeña cantidad de solucion de sulfato ferroso: despues de separar el azul de Prusia que se forma en este caso, se añade al líquido carbonato amónico; por cuyo medio se descompone la sal de hierro que se ha puesto en exceso, y el líquido queda diáfano é incoloro: en seguida se le evapora y trata como queda dicho.

Sin embargo, el método menos dispendioso para obtener este

producto, consiste en preparar con la orina evaporada el nitrato ú oxalato de óxido úrico amoniacal, como diré en la halurgia al final del tratado de las sales amóniacales, y en separar por una base mas enérgica el óxido úrico amoniacal.

Se obtiene del oxalato, disolviendo esta sal en un poco de agua hirviendo y mezclando la solución con carbonato cálcico puro y bien pulverizado, y aún mejor con esta sal recientemente precipitada, lavada y que no haya experimentado la desecación, de la que se añade hasta que el líquido no enrojezca el tornasol. Se filtra el líquido para separarle del oxalato cálcico precipitado, y evapora hasta sequedad en baño de maria; se disuelve el residuo en alcohol anhidro, que deja por lo comun sin disolver un poco de oxalato potásico que con frecuencia se halla en el ácido oxálico, y una porción de oxalato de óxido amónico procedente de las sales amoniacales contenidas en la orina.

Se le separa del nitrato de óxido úrico amoniacal, disolviendo esta sal en agua, descomponiéndola por el carbonato bórico, evaporando el líquido hasta sequedad en baño de maria, y tratando el residuo por el alcohol anhidro, que disuelve el óxido úrico amoniacal y deja el nitrato bórico. Se destila la disolución alcohólica hasta que quede reducida á la cuarta parte de su volumen, y despues se abandona el residuo á la evaporación espontánea, durante la cual se deposita el óxido úrico amoniacal cristalizado.

El óxido úrico amoniacal tiene las propiedades siguientes: cuando se enfria su disolución con prontitud, cristaliza en agujitas sedosas, pero por la evaporación espontánea, lo hace en prismas de cuatro planos, largos, delgados é incoloros. Cuando la cantidad es pequeña solo forma ligeras eflorescencias en las paredes del vaso. El mejor medio para obtenerle cristalizado, es dejar enfriar lentamente la disolución alcohólica saturada é hirviendo. Segun Prout, contiene siempre una base cuando cristaliza en laminitas delgadas. Su sabor es fresco, análogo al del nitro y carece de olor. No ejerce reaccion alcalina ni ácida, y no se altera cuando se le espone al aire; á no ser que este sea cálido y muy húmedo, en cuyo caso se delicuesce. Su peso específico, segun Prout, es 1,35. Espuesto á una temperatura de $+120^{\circ}$ se funde sin descomponerse, pero á algunos grados mas, entra en ebulición, se desprende mucho amoniaco y se sublima un poco de cianato de óxido de amonio, sin mez-

cla de cianuro amónico: la masa fundida toma poco á poco el aspecto de una papilla, y cuando se conduce bien el fuego, se obtiene en último resultado un polvo gris blanquecino, que es el ácido cianúrico. (*Véase* t. II, pág. 268).

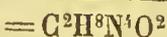
El óxido úrico amoniaco tiene propiedades básicas débiles, y sus sales enrojecen el papel de tornasol. Háse ignorado por bastante tiempo que fuese susceptible de formar sales con los ácidos, mas despues se han ido descubriendo sucesivamente. En un principio solo se conoció el nitrato, que fué descubierto por Cruikshank; Prout obtuvo despues el oxalato, y Kodweiss el cianurato; finalmente Cap y Henry demostraron que el óxido úrico amoniaco forma generalmente sales con los ácidos; sin embargo, Regnault es quien ha hecho conocer la verdadera naturaleza básica de este compuesto. Este quimico ha observado que las sales que forma con los oxácidos, contienen un átomo de agua que no se puede separar; lo que hizo ver claramente que no contenian solamente amoniaco; pero que este amoniaco cuando se le satura con un ácido se transforma en óxido de amonio, y que la base de estas sales es el óxido úrico amoniaco. Erdmann y Pelouze han demostrado despues que su combinacion con el ácido clorohídrico es un compuesto de cloruro amónico con el óxido úrico como cópula; de lo que resulta que la cópula acompaña hasta el mismo amonio.

Mucho tiempo antes de que se emitiese esta opinion acerca de la naturaleza y composicion de este cuerpo, le habian analizado primero Prout y despues Liebig y Wöhler, cuyos resultados se hallan conformes entre sí, segun los cuales su composición elemental es:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Carbono. . .	19,92.	2
Hidrógeno . .	6,62.	8
Nitrógeno. . .	46,94.	4
Oxígeno. . .	26,52.	2

que conduce á la composición racional:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En equivalentes.</i>
Amoniaco. . H ^o N ² . .	28,435.	1
Oxido úrico C ² H ² N ² O ² . .	71,565.	1



Peso atómico, = 754,23; fórmula, = NH³ + C²H²N²O².

Antes de las investigaciones de Regnault habia mucha variedad respecto á las ideas que se tenian acerca de la composicion de este cuerpo. Así que, se creia que era la oxamida combinada con 1 átomo mas de amida. Habiéndonos revelado su naturaleza el modo con que se conduce con los ácidos, es inútil ocuparnos mas de él.

Las combinaciones que se ha dicho forma con otras bases, es probable que no existan; las que se han considerado como combinaciones de este género, quizá no son otra cosa que mezclas de nitrato de óxido úrico amoniacal con otra base: tal es, por ejemplo, el caso de la pretendida combinacion argéntica, obtenida precipitando por medio de un álcali una solucion concentrada de óxido úrico amoniacal, mezclada con nitrato argéntico. Las bases enérgicas auxiliadas por el calor descomponen el óxido úrico amoniacal, y se produce amoniaco y ácido carbónico. Parece que puede combinarse con ciertas sales, cuya solubilidad y forma cristalina cambia, de las que puede ser separado por el alcohol. Su solucion no precipita por ninguna sal metálica, ni por la infusion de agallas.

Respecto á sus relaciones fisiológicas, me ocuparé en el artículo *Orina*, al tratar de la *Quimica animal*.

5.º DEL BARIO.

Se obtiene este metal haciendo uso del mercurio como conductor negativo, sobre el cual se coloca el hidrato bárico en forma de una papilla clara, preparada con agua, en la que se sumerge un hilo de platino que parte del polo positivo. Es preciso que la batería eléctrica esté compuesta de un número considerable de placas, y que tenga mucha intensidad; porque sin esta circunstancia tan solo se descompondria el agua. La amalgama que se obtiene, se destila despues en vasos de vidrio llenos de gas hidrógeno; el mercurio se volatiliza y el bario queda privado imperfectamente del mercurio. No se puede aumentar la temperatura hasta el calor rojo, porque entonces se reduce el vidrio. Puédese obtener este metal, sin recurrir á la electricidad, esponiendo la barita al calor rojo en un cañon de hierro por el cual se hace pasar una corriente de vapor de potasio; por cuyo medio se obtiene una mezcla de bario y subóxido de potasio. Se separa el metal amalgamándole con el mercurio, del que se le priva despues por la destilacion. El bario se asemeja á la plata: se sumerge en el agua y en el ácido sulfúrico concentrado: se oxida

rápídamente en el agua con desprendimiento de hidrógeno y se convierte en barita. Espuesto al aire, se cubre de una costra térrea: se funde á una temperatura inferior al calor rojo, pero al llegar á este grado de calor reduce el vidrio sin volatilizarse. Se le puede aplastar un poco, de modo que parece ser algo maleable.

El átomo de bario pesa 856,88, y se espresa por el signo Ba. Se conocen dos grados de oxidacion de este metal, que son: la *barita* y el *sobreóxido de bario*.

1.º *Barita.*

Este óxido fué descubierto por Scheele en 1774, al que se dió primero la denominacion de *tierra pesada*, á causa de su pesadez: á la que fué sustituida la que el uso ha hecho adoptar generalmente, que tiene la misma significacion. La naturaleza nos le ofrece especialmente combinado con el ácido sulfúrico, en un mineral cristalizado, conocido con el nombre de *espato pesado*, y algunas veces con el ácido carbónico en la *witerita*.

Hé aquí el procedimiento de que se hace uso para obtenerla del sulfato bárico ó espato pesado. Se toman ocho partes de espato y una de carbon; se les reduce á polvo muy fino y mezcla exactamente despues de haber añadido dos partes de harina de trigo ó de resina. Se introduce la materia en un crisol de Hesse, y se espone por espacio de tres cuartos de hora en un horno de reverbero á una temperatura próxima al rojo blanco. Durante la calcinacion, el carbono se combina con el oxígeno del ácido sulfúrico y de la barita, y se desprende gas óxido carbónico, ínterin que el azufre se une el bario. Se añade la resina ó harina, porque fundiéndose por la accion del calor penetra en la masa, la que despues de calcinada produce una mezcla mas íntima de carbon. La masa que se obtiene es una mezcla de sulfuro bárico y de carbon. Se la mezcla con agua hirviendo, y añade despues poco á poco ácido nítrico, agitando siempre á cada adiccion, hasta que no se desprenda gas sulfido hidrico. Entonces se filtra la disolucion estando aún caliente, y se lava el residuo que contiene todavía sulfato bárico no descompuesto. Se evapora el líquido hasta punto de cristalizar, y se obtienen cristales de nitrato bárico. Se les redisuelve y cristaliza segunda vez, y se les calcina en una retorta de porcelana, hasta que, espuesta la materia á el rojo blanco, no se desprenda ningun gas: el residuo es la ba-

rita pura. Esta operacion presenta no obstante dos inconvenientes. En primer lugar: cuando principia la sal á fundirse, se hincha de tal modo que llega á salir por el cuello de la retorta, si esta no tiene una capacidad proporcionada. Se puede evitar este inconveniente haciendo uso de una retorta de bastante capacidad, calentando la materia al principio con precaucion, y continuando de este modo por largo rato; despues se aumenta la temperatura hasta que cese la produccion de gas, lo que se reconoce fácilmente adaptando á la boca de la retorta un tapon que dé paso á un tubo de vidrio, que se introduce de vez en cuando en agua. El otro inconveniente que se presenta no hay medio de evitarle; consiste en que la barita libre que toca inmediatamente la retorta, se combina con parte del ácido silícico y de la alumina, que constituyen el vidrio del vaso.

Cuando se calcina el nitrato bórico, se descompone, se desprende oxígeno y convierte en nitrito bórico; el cual pierde despues oxígeno y nitrógeno, y queda un compuesto de barita y óxido nítrico: para privarla de este, es preciso aumentar la temperatura. Si no se ha operado en esta forma, y se emplea despues la barita para la preparacion del sobreóxido, calcinándola en una corriente de oxígeno, pudiera creerse que en esta operacion no hay absorcion de oxígeno; porque á medida que este se combina, es espulsado el ácido nitroso, y se desprende por el tubo un gas en el que se puede encender un cuerpo que presente algunos puntos en ignicion, como sucede con el oxígeno. Este desprendimiento cesa pasados algunos instantes, y despues no se nota produccion de gas, hasta tanto que la barita se halla saturada. Para sacar la barita de la retorta, es preciso romper esta, y separar por medio de un cuchillo las porciones mas puras de las que se hallan adheridas á la retorta; mas ha de procurarse no echar el aliento, porque la materia atrae la humedad y el ácido carbónico.

Si no se desea obtener la barita en una masa compacta, puede prepararse por otro método mas económico, indicado por Mohr. Para esto se hace uso de un crisol de Hesse ordinario, el que se cubre interiormente con una masa muy atenuada hecha con agua y espato pesado (sulfato bórico nativo), y se deseca. Se mezcla perfectamente el nitrato bórico en polvo, con un peso igual de espato pesado, se echa en el crisol, cuidando de que no se desprenda la costra que le recubre, y se pone por encima una capa de

espato pesado pulverizado. Se tapa el crisol, y despues se le calienta hasta que se descomponga todo el nitrato bárico, lo que tiene lugar sin que la masa aumente de volúmen. Cuando la materia está fria, se la trata por el agua hirviendo; por cuyo medio se separa la barita y queda el espato pesado en polvo, que puede servir para otras operaciones. La capa con que se cubre interiormente el crisol, tiene por objeto preservarle de la accion de la barita.

Puede obtenerse la barita cáustica por medio del carbonato bárico, cuerpo de que nos ocuparemos al hablar de las sales de barita, operando del modo siguiente: se mezclan 100 partes de carbonato bárico puro, que se ha enrojecido ligeramente, con 6 ó 10 de carbon vegetal finamente pulverizado, y se forma una pasta consistente con mucilago de goma tragacanto, con la que se hace una bola que se coloca en un crisol brascado cubierto con otro mas pequeño invertido. Se espone el crisol, así dispuesto, á la accion de un fuego de forja, por espacio de tres cuartos de hora á una hora. Si hay proporcion de una buena retorta de grés, se introduce en ella la masa, y se la espone á un fuego fuerte en un horno de reverbero hasta que no haya produccion de gas. Bajo la influencia de una temperatura elevada, el carbon descompone el ácido carbónico y le reduce al estado de gas óxido carbónico, que careciendo de afinidad para la barita se desprende. La barita queda pura, si bien mezclada con un poco de carbon en polvo, y algunas veces tambien con algo de carbonato que no se ha descompuesto.

El mismo procedimiento puede emplearse para preparar la barita cáustica con el carbonato natural ó witherita; pero este es mucho mas difícil de descomponer, porque sus moléculas están mas íntimamente unidas que las del carbonato obtenido por precipitacion.

Tambien se puede disolver el carbonato bárico en el ácido nítrico, y descomponer el nitrato por el medio que queda ya indicado.

La barita obtenida por cualquiera de estos procedimientos es anhidra, y no se la puede fundir sino por medio de una corriente inflamada de gas oxígeno é hidrógeno, ó en el foco de un espejo ustorio. La barita anhidra tiene un color blanco agrisado, y un peso específico mayor que el de las demas tierras alcalinas, por cuya razon se la ha dado el nombre de barita (de βαρύς pesado); los químicos antiguos la denominaban *terra ponderosa*. Hasta el dia

ha sido imposible determinar su peso específico con exactitud. Se ha dicho ser 4,00, pero es un número demasiado bajo. La afinidad que tiene la barita para los cuerpos electronegativos, es poco menor que la de la potasa y sosa. Espuesta al aire, atrae el agua y el ácido carbónico, y se esfolia. También se esfolia en un aire húmedo exento de ácido carbónico, y forma un hidrato. Si se la pulveriza groseramente y mezcla con $\frac{1}{6}$ de su peso de agua, se combina con esta produciendo un desprendimiento tan considerable de calor, que puede llegar á enrojarse y fundirse la masa. El hidrato se disuelve en cuatro veces su peso de agua; su solución hirviendo, después de filtrada en un frasco, que se ha de tapar inmediatamente, deja depositar por el enfriamiento cristales que contienen mucha agua de cristalización. Las aguas madres son una solución de barita en el agua, la que se conoce con el nombre de *agua de barita*; se la conserva en un frasco bien tapado, ó si no se la evapora en un matraz á la temperatura de la ebulición hasta que quede reducida á $\frac{1}{6}$, y por el enfriamiento se obtiene nueva porción de cristales.

Hay otro método para preparar el hidrato bórico, que consiste en reducir el espato pesado á sulfuro, por el medio que acabamos de indicar; en tratar la masa por el agua hirviendo; mezclar la solución filtrada, y todavía caliente, con el óxido cúprico finamente pulverizado, y agitar el líquido hasta tanto que, echando algunas gotas en una solución de acetato de plomo, no se forme un precipitado oscuro; lo que indicaría la presencia del sulfuro de bario. El azufre del sulfuro de bario se une al cobre del óxido cúprico, y el oxígeno de este á la barita, la que queda disuelta en el líquido, y el sulfuro de cobre se precipita. Filtrando el líquido hirviendo, deja depositar por el enfriamiento cristales de hidrato bórico.

Este hidrato forma cristales transparentes y lisos, en parte cuadriláteros, y en parte hexaédricos, terminados por pirámides de cuatro planos. El sabor de este hidrato es acre, cáustico, alcalino, y obra como un veneno. A una temperatura elevada se funde en su agua de cristalización, que poco á poco llega á perder completamente, y queda bajo la forma de polvo. En este estado, su peso se halla reducido á la mitad. A una temperatura mas elevada, pero inferior á la que exige la plata para entrar en fusión, se funde, en

cuyo estado tiene la fluidez de un liquido oleoso. Si en este caso se le vierte sobre un cuerpo frio, forma una masa de aspecto cristalino, bastante semejante á la potasa fundida. En esta operacion no pierde el agua que le constituye en hidrato, en razon á que no puede ser espulsada por el fuego.

El hidrato bárico espuesto al aire, atrae el ácido carbónico, se esfolia y trasforma en carbonato. Cuando se deja el agua de barita al aire libre, se cubre de una pelicula de carbonato, la cual se precipita despues, y es reemplazada por otra hasta que deja de existir barita disuelta en el liquido. Cuando se congela lentamente el agua de barita, la tierra cristaliza, y se pueden obtener por este medio cristales muy voluminosos y regulares. El hidrato bárico es soluble en el alcohol, pero para esto necesita de 150 á 200 partes de este liquido hirviendo.

La barita es notable por la mucha afinidad que tiene para el ácido sulfúrico, pues escede á todas las demas bases salificables. El compuesto que resulta es enteramente insoluble en el agua; por esta razon se hace uso de la barita, en los ensayos químicos, para reconocer la presencia del ácido sulfúrico y apreciar su cantidad. Es tambien el medio mas seguro á que se puede recurrir en las análisis de las sustancias que contienen azufre, para determinar la cantidad de este cuerpo: con este objeto se convierte el azufre, por medio del nitro ó del ácido nítrico, en ácido sulfúrico, y se le precipita despues con una sal bárica cualquiera. La barita se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Bario.	89,55.	1
Oxigeno.	10,45.	1

Peso atómico, = 956,88; fórmula, = BaO ó Ba.

El hidrato fundido se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Barita.	89,48	1
Agua	10,52	1

Peso atómico, = 1069,36; fórmula, = BaH.

El hidrato cristalizado está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Barita	45,97	1
Agua	54,03	10

Calentando estos cristales á la temperatura de $+ 100^{\circ}$ en una corriente de aire exento de ácido carbónico, se convierten, segun Smith, en un polvo compuesto de BaH^2 .

2.º *Sobreóxido de bario.*

Se le obtiene quemando el metal en el gas oxígeno, ó enrojeciendo la barita cáustica y anhidra en un tubo de porcelana, por el que se hace pasar una corriente de gas oxígeno. Este es absorbido completamente, y cuando principia á salir por la otra estremidad del tubo, es señal de que la barita está casi toda sobreoxidada: se continúa todavía la operacion por algun tiempo, con el objeto de que se sature totalmente de oxígeno. Es preciso tener el mayor cuidado de hacer pasar el gas por el hidrato potásico, antes de que llegue á ponerse en contacto con la barita, á fin de privarle del ácido carbónico y del agua que descompondrian el sobreóxido.

Este cuerpo tiene un aspecto gris sucio. Si se le pulveriza y mezcla con agua, se reduce á un polvo sumamente fino, y tan blanco como la nieve, sin que se produzca el menor desprendimiento de calor; este polvo es el hidrato de sobreóxido de bario. Segun Liebig y Wöhler, se le obtiene con bastante facilidad calentando una parte de barita anhidra en un crisol de platino, hasta el rojo naciente, y espolvoreándola poco á poco con otra parte de clorato potásico pulverizado; por cuyo medio se quema la barita de un modo visible á espensas del oxígeno del clorato potásico y se convierte en sobreóxido. Se deja enfriar la masa, que es una mezcla de cloruro potásico y de sobreóxido bárico, y se la trata por el agua; la cual hace pasar el sobreóxido al estado de hidrato y disuelve el cloruro potásico: se exprime despues el sobreóxido y se le deseca al aire libre sin el auxilio del fuego. Segun de Saussure, se obtiene este hidrato cristalizado dejando por cierto tiempo el agua de barita en contacto con bastante aire atmosférico privado de ácido carbónico. Habiendo echado este químico una corta cantidad de agua de barita en un frasco, y abandonado este, despues de tapado, por espacio de

tres ó cuatro semanas en un sitio cuya temperatura variaba entre $+ 2$ y 10° , notó que se habian formado cristales de hidrato de sobreóxido del diámetro de una y media á dos líneas.

A la propiedad que tiene de combinarse con el agua se debe el descubrimiento del sobreóxido hídrico, porque cuando se mezcla este hidrato con un ácido diluido, la barita se combina con este, interin que el agua y el oxígeno que se desprenden en el acto producen el nuevo compuesto. Si se vierte sobre el hidrato de sobreóxido de bario una disolucion de varias sales metálicas, tales como el nitrato mangánico, zíncico, cúprico ó níkelico, la barita se une al ácido y el óxido metálico se convierte en sobreóxido. Se puede enrojecer el sobreóxido de bario sin que se descomponga, pero elevando mas la temperatura pierde, cuando se opera en vasos abiertos, una parte de su oxígeno. Por el contrario, su hidrato se descompone por el agua hirviendo con desprendimiento de gas oxígeno, y no se le puede desecar al fuego ni en el recipiente de la máquina neumática. Se obtiene este hidrato en laminitas cristalinas y sedosas, vertiendo una disolucion de sobreóxido hídrico en el agua de barita. La facilidad con que se descompone, convirtiéndose nuevamente en barita, hace que tenga un sabor alcalino y que ejerza una reaccion alcalina sobre las tinturas azules.

Este sobreóxido y las dos tierras siguientes han sido descubiertas por Thénard, quien ha hallado que en el sobreóxido existe dos veces tanto oxígeno como en la barita. Segun esto el sobreóxido está compuesto de:

<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Bario. 81,08	1
Oxígeno. 18,92	2

Peso atómico, $\approx 1156,88$; fórmula, $\approx \text{Ba}$. Segun las esperiencias de Liebig y Wöhler, el hidrato se compone próximamente de 1 átomo de sobreóxido y 6 de agua $\approx \text{BaH}_6$.

Sulfuro de bario.

Se le puede obtener por diferentes medios:

a. Se enrojece la barita cáustica en un tubo de porcelana y se hace pasar una corriente de gas sulfido hídrico.

b. Se calienta del mismo modo, en una corriente de gas sulfido hidrico, el sulfato bárico en polvo. En este caso debe elevarse la temperatura hasta un rojo intenso, porque el hidrógeno carece de accion reductiva á otra menor; por esto, cuando se calienta el sulfato bárico en una bola de vidrio á la llama de una lámpara de alcohol, permanece sin alterarse. En ambas operaciones se forma agua y sulfuro de bario.

c. Se hace llegar sulfido carbónico en estado de gas sobre la barita candente, ó tambien sobre el carbonato bárico. La barita se quemá en el gas sulfido carbónico, y se forma sulfuro de bario y carbonato bárico. Continuando la operacion á una temperatura muy elevada se descompone el carbonato bárico y resulta sulfuro de bario, gas óxido carbónico y azufre, que se sublima.

d. Se toma un pedazo de carbon, se le da la figura conveniente para que éntre exactamente en un crisol de Hesse, y agujerea en el centro á fin de formar, en cierto modo, una especie de crisol: se llenan las $\frac{3}{4}$ partes de la capacidad con sulfato bárico en polvo; se adapta á la abertura una tapadera de carbon, se llena el crisol de Hesse con carbon en polvo, se sobrepone otro crisol mas pequeño para que sirva como de tapadera, y se coloca el todo en un horno de forja. A un calor suficiente, la porcion que se halla mas en contacto con el carbon, se convierte en sulfuro de bario: al mismo tiempo se forma gas ácido carbónico, que en la cavidad del carbon candente se trasforma en gas óxido carbónico; el cual se convierte á su vez, á espensas del sulfato bárico en ácido carbónico, que vuelve á descomponerse y reducirse al estado de óxido carbónico por el carbono que suministra el crisol de carbon. Segun esto, el sulfato bárico se halla constantemente en medio de una atmósfera de gas óxido carbónico, y se reduce por lo tanto completamente á sulfuro de bario, que queda bajo la forma de una masa contraida y granuloso-cristalina de color blanquecino.

Si se necesita obtener con el espato pesado una cantidad considerable de sulfuro de bario, tal como para la preparacion de la barita, se puede operar sin necesidad de crisol. Para esto se mezclan intimamente 5 partes de sulfato bárico (espato pesado) reducido á polvo fino con 1 de carbon pulverizado y la suficiente cantidad de engrudo de harina ó de mucilago de simiente de lino para poder formar con la masa unos cilindros que, despues de secos, se les

envuelve en una capa de carbon y calcina en un horno de reverbero. Terminada la operacion, se sacan los cilindros todavia candentes, y se les deja enfriar en una olla de hierro tapada.

El sulfuro de bario tiene un color blanco ó agrisado. Hasta el presente no se le ha podido fundir; únicamente se aglomera y forma una masa compuesta de granos semi-cristalinos. Su sabor es á la vez alcalino y hepático, y espuesto al calor-rojo se oxida con mucha dificultad convirtiéndose en sulfato bórico. Calcinando, en una análisis, sulfato bórico juntamente con el filtro en que se hallaba colocado, se notó que siempre se producía sulfuro de bario por la reduccion de una parte del sulfato, y que aunque se prolongase despues por mucho tiempo la calcinacion de la masa, el desprendimiento de gas sulfido hidrico no era menor, cuando se vertia sobre ella ácido clorohídrico.

El sulfuro de bario se une al agua y se disuelve; pero segun las observaciones de Rose, se forma al mismo tiempo, tanto en frio como en caliente, por efecto de la descomposicion del agua, varios compuestos solubles en este liquido; á saber, hidrato bórico, sulfhidrato de bario, oxisulfuro de bario, y finalmente sulfuro de bario. Si se hierve en agua el sulfuro de bario que ha sido reducido por el carbon y retiene aún algo de este cuerpo, y se filtra la solucion hirviendo en un frasco que despues de bien lleno se le tapa en seguida, se obtiene una disolucion de color amarillo claro, cuyo color es debido á una porcion de bisulfuro de bario que se forma á espensas del aire, y cuya produccion es difícil evitar. En las primeras doce horas esta disolucion deja depositar una masa, en un principio en forma de escamas y despues granujienta, de la cual vamos á ocuparnos. El liquido diáfano que resulta, como que no se le puede evaporar al aire libre sin que sus elementos se oxiden, se le destila en una retorta hasta que adquiere cierta concentracion. Con el vapor acuoso pasa un poco de sulfido hidrico, y el liquido que queda, despues de frio, deposita unos cristales granudos de sulfuro de bario hidratado; en las aguas madres se encuentra disuelto sulfhidrato de bario. Es difícil obtener por este medio el sulfuro de bario exento de oxisulfuro.

El hidrato de sulfuro de bario es blanco y granudo, y espuesto al aire adquiere un color amarillento, debido á la formacion de hidrato bórico y de bisulfuro de bario. Su solucion acuosa es incolora, pero

se vuelve amarilla al aire por la misma razon. El hidrato de sulfuro bárico se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Sulfuro de bario.	61,04.	1
Agua.	39,96.	6

Peso atómico, =1733,33; fórmula, = $\dot{\text{B}}\text{a}\dot{\text{H}}^6$. El sulfuro de bario se combina con los sulfidos, de lo que resultan sales, que por lo general son poco solubles, si se exceptúa la que forma con el sulfido hidrico.

Oxisulfuro de bario.

Los cristales escamosos y granudos de que ya hemos hablado, que se depositan en un principio en la solución acuosa saturada en caliente de sulfuro de bario, están formados de dos oxisulfuros distintos, difíciles de separar. Se conoce fácilmente que están compuestos de barita y de sulfuro de bario, porque tratados por una solución de clorato potásico en el ácido nítrico, el sulfuro de bario se convierte en sulfato insoluble, interin que la barita se disuelve en el ácido nítrico; esta se precipita después por medio del ácido sulfúrico, de modo que pueden compararse entre sí las cantidades de sulfato bárico que resultan. Lo difícil que es separar completamente los cristales escamosos que se forman primero, de los otros que tienen la forma granujienta, contribuye á que el resultado analítico sea incierto respecto al número relativo de los átomos de barita y de sulfuro de bario que existen en esta clase de cristales. Por un cálculo aproximado, Rose asigna como probable á los cristales escamosos, la fórmula: $4\dot{\text{B}}\text{a}\dot{\text{H}}^{10} + 3\dot{\text{B}}\dot{\text{H}}^6$, y á los granudos: $\dot{\text{B}}\text{a}\dot{\text{H}}^{10} + \dot{\text{B}}\text{a}\dot{\text{H}}^{10}$.

Sábese hace tiempo por esperiencia, que dejando en quietud una solución acuosa saturada de sulfuro de bario, por espacio de uno ó dos meses, en un frasco tapado, se forma un depósito considerable de unos cristales gruesos é incoloros, que se ha creído ser sulfuro de bario hidratado. H. Rose ha estudiado detenidamente estos cristales, y ha demostrado que están constituidos por un oxisulfuro

de bario. Segun el mismo químico, la forma de estos cristales es la de tablas hexagonales dodecaédricas con las aristas muy poco pronunciadas. Están compuestos de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Sulfuro de bario.	43,60	3
Barita.	13,14	1
Agua	43,26	28

De lo que se deduce la fórmula: $=\text{BaH}^{1^{\circ}} + 3\text{BaH}^6$.

Disolviendo estos oxisulfuros en el agua hirviendo se descomponen; el sulfuro de bario lo efectúa de tal modo que la mitad del bario se oxida á espensas del agua y forma barita, ínterin que el azufre uniéndose al hidrógeno produce sulfido hidrico, que combinándose con la otra mitad no descompuesta, da origen á sulfhidrato bórico, que queda disuelto, en tanto que el hidrato bórico cristaliza.

El cloruro mangánico nos ofrece un medio escelente para demostrar la riqueza de estas soluciones. En la de sulfuro de bario ocasiona un precipitado de color de ladrillo que es sulfuro de manganeso; en la de sulfhidrato bórico produce el mismo precipitado, pero además determina un desprendimiento de sulfido hidrico, y en la de hidrato bórico forma un precipitado de color blanco de hidrato de óxido manganeso; vertiendo la solucion de barita gota á gota en la de cloruro, un operador práctico distingue fácilmente la sustancia que predomina.

Grados mayores de sulfuracion del bario.

Todavía no se han examinado los diversos grados de sulfuracion que forma el bario. Si se hierve el monosulfuro de bario con azufre, se nota que este se disuelve, y se obtiene el *pentasulfuro de bario* análogo al pentasulfuro de potasio. Ejecutando igual operacion con el hidrato bórico resulta el mismo compuesto, solo que en este caso contiene al mismo tiempo en disolucion hiposulfito bórico. El pentasulfuro de bario se disuelve fácilmente en el agua y en el alcohol. Es incristalizable, pero evaporándole en el vacío forma una masa salina de color amarillo opalino. Esponiendo al aire su solucion se enturbia instantáneamente en la superficie. Está

compuesto de 1 átomo de bario y 5 de azufre= $\overset{33}{\text{Ba}}$; contiene 54 por ciento de azufre.

Si se forma una pasta consistente con el sulfato bórico y el mucilago de goma tragacanto, y se la deseca y calcina en medio de una masa de carbon, se obtiene el *fósforo de Bolonia*; el cual, cuando se le conserva en un frasco herméticamente tapado y se le espone á la luz solar, tiene la propiedad de producir por algun tiempo una luz amarillenta en la oscuridad.

Fosfuro de bario.

Se prepara calentando hasta el rojo la barita cáustica anhidra en un matraz de vidrio que tenga el cuello largo y añadiendo despues fósforo. Fórmase en este caso fosfato bórico y fosfuro de bario; la masa se funde y despues de fria se presenta con un color pardo y brillo metálico. Espuesta á un calor fuerte, el fosfuro de bario se descompone; se volatiliza el fósforo y queda la barita. En contacto con el agua se descompone tambien; se forma hipofósfito bórico y se desprende gas fosfuro hídrico.

Hasta el presente no ha podido obtenerse ninguna combinacion del bario con los demas metales, si se exceptúa la que forma con el mercurio. A los métodos indicados para la preparacion del bario puede añadirse el siguiente descrito por Boettger. Se agita amalgama de sodio con una solucion perfectamente saturada de cloruro de bario, y se desprende un poco de hidrógeno; pero la mayor parte del sodio precipita el bario y se combina directamente con el cloro. El bario aumenta considerablemente el volúmen del mercurio, y este abunda tanto en unos granos cristalinos de amalgama de bario, que parece hallarse solidificado: en seguida se separa la amalgama, se la deseca con rapidez sobre un papel sin cola, y conserva sumergida en petroleo. Espuesta al aire se cubre de una costra muy blanca de carbonato bórico; puesta en contacto con el agua destilada se oxida poco á poco con desprendimiento de hidrógeno, y se forma agua de barita; en una solucion de sal amoniaco produce una amalgama de amonio; poniendo una corta cantidad de la amalgama de bario en un cristal de reloj y tratándola por una solucion de sulfato cúprico, experimenta un movimiento de rotacion: se forma en este caso sulfato bórico, que es

lanzado con violencia, y cambia el color de la amalgama, porque el producto se halla alternativamente mezclado con óxido cuproso y óxido cúprico. Al mismo tiempo se notan en el líquido dos movimientos giratorios opuestos. Cuando cesa el movimiento la masa aparece cubierta de una eflorescencia que se asemeja á un mosaico, la cual es producida por el precipitado. Esta accion reciproca puede durar de un cuarto de hora á media hora.

6.º DEL ESTRONCIO.

El estroncio se parece al metal que acabamos de describir, y se obtiene por el mismo medio. Es mas pesado que el agua y que el ácido sulfúrico. Su átomo pesa 547,285 y se representa por Sr. Se conocen dos grados de oxidacion, que son la *estronciana* y el *sobreóxido*.

1.º *Oxido estróncico.*

Se conoce este óxido con el nombre de *estronciana* por haberle hallado la vez primera en un pueblo de Inglaterra llamado Strontion, en donde existe combinado con el ácido carbónico en un mineral que se denominó *estroncianita*, y que se ha confundido por bastante tiempo con el carbonato bárico nativo ó *witherita*. Crawford, y especialmente Cruikshank, fueron los primeros que sospecharon en 1790 que la *estroncianita* contenia una tierra particular. Tres años despues Klaproth y Hope demostraron ser cierto lo que los químicos anteriores habian supuesto.

La *estronciana* es á la barita, lo que la sosa á la potasa. Abunda poco en la naturaleza, y siempre se halla combinada con el ácido sulfúrico, ó con el carbónico.

Se la obtiene pura y cáustica, siguiendo el mismo procedimiento que hemos indicado al hablar de la barita. El carbonato estróncico nativo, se descompone con mas facilidad que la *witherita*, cuando se le calcina con carbon en polvo. La *estronciana* cáustica y anhidra que resulta, es infusible como la barita; calentada á la llama del soplete da una luz tan deslumbrante, que apenas puede soportar la vista. Cuando se la rocía con agua, se calienta y convierte en un polvo blanco, que desleido despues en la cantidad estrictamente neces-

ria de agua, se endurece y forma una masa cristalina, que es el *hidrato estróncico* combinado con agua de cristalización. Este hidrato es soluble en el agua, y susceptible de cristalizar en agujitas cuando se le hierve con 5 á 6 partes de agua, se filtra el líquido hirviendo y se le deja enfriar lentamente en un frasco de vidrio bien tapado; evaporando las aguas madres en un aparato destilatorio, se puede obtener mayor número de cristales. Estos cristales son de hidrato estróncico combinado con el agua de cristalización; los cuales son transparentes, y tienen la forma de agujas ó de tablas agrupadas, según que la disolución estaba más ó menos saturada, ó que se ha enfriado con más ó menos lentitud. Contienen una cantidad considerable de agua de cristalización, que pierden al aire, interin que la estronciana absorbe el ácido carbónico y se efloresce.

La estronciana es más ligera que la barita; y no tiene un sabor tan acre y cáustico como esta, si bien es mayor que el de la cal. No es venenosa. Para disolver 1 parte de hidrato cristalizado á la temperatura de $+ 15^{\circ}$, se necesitan 52 de agua: la misma cantidad de hidrato cristalizado se disuelve en 2,4 de agua hirviendo. Si se calienta el hidrato en un crisol de platino, abandona el agua de cristalización; pero solo se funde á una temperatura muy elevada, y no pierde el agua que le constituye en estado de hidrato: se ejecuta la operación en un crisol de barro, se funde con la materia de este y forma un vidrio verdoso.

La estronciana se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Estroncio	84,55	1
Oxígeno	15,45	1

Peso atómico, =647,285; fórmula, =SrO ó $\overset{\cdot}{\text{S}}\text{r}$.

La composición del hidrato es la siguiente:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Estronciana	85,21	1
Agua	14,79	1

Peso atómico, =759,76; fórmula, = $\overset{\cdot}{\text{S}}\text{r}\overset{\cdot}{\text{H}}$.

El hidrato cristalizado está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Estronciana.	36,53	1
Agua.	63,47	10

Peso atómico, = 1772,08 ; fórmula, = $\text{SrH} + 9\text{H}$. Espuesto al aire privado de ácido carbónico, y á la temperatura de $+ 100^\circ$, se convierte en un polvo, que, segun Smith, se compone de SrH^2 .

Las sales de estronciana tienen la propiedad de comunicar á la llama un hermoso color rojo ; esto se observa cuando se pone un poco de cloruro estroncico en la mecha de una vela encendida, ó se inflama un pedazo de algodón empapado en alcohol, en cuya superficie se ha puesto cierta cantidad de esta sal. Esta propiedad sirve para distinguir al momento la barita de la estronciana.

El mejor medio para separar estas dos tierras, consiste en hacer uso del ácido hidrofluosilícico, que precipita las sales báricas, y forma con la estronciana una sal muy soluble en un ligero exceso de ácido.

2.º *Sobreóxido de estroncio.*

Todavía no se ha investigado si se puede preparar este óxido por la via seca. Se obtiene el *hidrato de sobreóxido de estroncio* en forma de láminitas brillantes, mezclando el agua de estronciana con el sobreóxido hídrico. Las propiedades de este sobreóxido son análogas á las del hidrato del sobreóxido bárico ; pero se le puede desecar mejor en el vacío, aunque se pierde un poco de oxígeno. El estroncio, segun Thénard, está combinado en este compuesto con una cantidad de oxígeno dupla que la que existe en la estronciana ; se representa por la fórmula Sr , y está constituido por 1 átomo de radical y 2 de oxígeno.

SULFUROS DE ESTRONCIO.

Se les obtiene del mismo modo que los de bario. Segun H. Rose, el monosulfuro se descompone por la acción del agua, y convierte en estronciana y en sulfhidrato estroncico, pero se ignora aún si se forma á la vez un oxisulfuro. Este sulfuro estroncico esparce una

luz rojiza cuando despues de haber estado espuesto á la luz solar se le traslada á un sitio oscuro. Está formado de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Estroncio	73,13.	1
Azufre	26,87.	1

Peso atómico, = 748,450 ; fórmula, = SrS ó $\overset{2}{\text{Sr}}$.

Grados mayores de sulfuracion del estroncio.

Si se hierva el hidrato estróncico con azufre y agua, y se deja enfriar el líquido antes de que se haya saturado de azufre, se forman, segun Gay-Lussac, unos cristales prismáticos de color amarillo, que son bisulfuro de estroncio. La disolucion amarilla contiene el persulfuro de estroncio, que es incristalizable.

El mercurio es el único metal con quien se combina el estroncio. Con el cloruro de estroncio y la amalgama de sodio, se obtiene, por un procedimiento análogo al que hemos indicado al tratar del bario, una amalgama de estroncio menos flúida que la de sodio, la cual se descompone con tanta facilidad, que es indispensable separarla antes de 3 minutos, y despues de desecada, á no dudar, no se la puede conservar en el petroleo.

7.º DEL CALCIO.

Se obtiene este metal por el mismo procedimiento que el bario. Es blanco como la plata, y espuesto al aire se inflama con facilidad, dejando cal por residuo. La amalgama de calcio, espuesta al aire, se cubre al instante de una costra negra de cal y óxido mercurioso. Cuando contiene mucho calcio, se espesa como la amalgama de platino, y la costra negra que forma al aire es tan gruesa, que la masa aparece como solidificada. Despues de separar la mayor parte del mercurio por la destilacion, es sólida y dura; por la espesion al aire se cubre de una costra caliza de color blanco.

El átomo de calcio se representa por el signo Ca, y pesa 251,9. Se conocen dos grados de oxidacion de este metal.

1.º Cal.

Conocida desde la mas remota antigüedad. Esta tierra es una de las sustancias que con mas abundancia se halla en nuestro pla-

neta. Jamás se la encuentra pura y si combinada con los ácidos; tales como el carbónico en la creta, mármol, espato calizo, caliza compacta y conchas de los moluscos; con el ácido sulfúrico, en las diferentes especies de yeso; con el ácido fosfórico, en los huesos de los animales; y con el ácido silícico, en un gran número de minerales.

Para obtenerla pura, basta calcinar el carbonato cálcico entre ascuas en un horno de reverbero; se desprende el ácido carbónico, y queda la cal cáustica. Cuando se destina para los usos de la química, se toman los pedazos de mármol que separan los escultores, las conchas de ostras ú otros moluscos, y en caso de necesidad, se hace uso de la caliza primitiva ó de la creta. La cal de las conchas contiene algunas veces sulfuro de calcio, procedente del azufre de las materias animales.

Se designa en las artes con el nombre de *cal viva*, una especie de cal cáustica que se obtiene calcinando la piedra caliza en hornos contruidos al efecto. Esta cal es impura: su color es mas ó menos gris ó amarillento, y contiene alumina, ácido silícico, óxido férrico y algunas veces magnesia y ácido mangánico.

Cuando se calcina entre ascuas, mármol, creta; ó conchas, la superficie de la masa adquiere un color gris pardusco, á causa de la ceniza que la adhiere, que algunas veces se funde con la cal. Es preciso raspar esta costra y hacer un apartado; porque sucede algunas veces que el centro no se ha calcinado, y debe separarse de la porcion descarbonatada. La cal obtenida se debe conservar en vasos de vidrio bien tapados. Cuando se calientan las calizas impuras á una temperatura muy elevada, la cal se combina íntimamente con las sustancias estrañas unidas á ellas; lo que hace perder al producto una parte de su causticidad, y la propiedad que tiene de esfoliarse cuando se la pone en contacto con el agua. Se la denomina en este caso *cal quemada*.

Para impedir el que se forme en la cal la costra indicada, se ha propuesto calcinar el mármol ó el espato calizo en un crisol cubierto, ó en una retorta de grés; pero en este caso se necesita una temperatura mucho mas elevada para desprender el ácido carbónico: cuando se introduce demasiada cal, y se la calienta con mucha rapidez, se funde la porcion que toca con el crisol, sin abandonar el ácido, y despues resiste todavia mas á la accion del fuego. Si, por el

contrario, se dirige vapor acuoso sobre la masa mientras se efectúa la calcinacion en la retorta, el ácido carbónico se desprende con mas facilidad, y con tanta prontitud como á fuego desnudo. Este fenómeno no le produce únicamente el vapor acuoso: el mismo resultado se obtiene con el aire atmosférico y cualquiera gas que no sea el ácido carbónico. Esto es debido á que el ácido carbónico se desprende con mas facilidad en cualquiera otro gas, que cuando tiene que vencer la capa de ácido carbónico puro que ocupa el aparato, que por su inercia ó por su presion se opone al desprendimiento del resto del ácido. Lo que sucede en este caso, es igual á lo que observa con el agua, que no se evapora en una atmósfera saturada de gas acuoso; interin que su evaporacion se efectúa con tanta mas prontitud, cuanto mas á menudo se renueva el aire en su superficie. Recordaré respecto á esto, que aunque todos los gases á escepcion del que se trata de desprender, obran absolutamente del mismo modo que el vapor acuoso, merece sin embargo este último la preferencia, tanto por su ningun valor y fácil produccion, como porque se condensa sin dejar otra cosa en el gas que aire, si es que no se habia hervido el agua préviamente.

Quando se quiere obtener una cal privada completamente de ácido carbónico para los ensayos químicos, se la apaga con agua y se la calienta de nuevo á un fuego muy fuerte, en un crisol de platino cubierto. Por este medio se obtiene facilmente cáustica, y se disuelve en el ácido nítrico sin hacer efervescencia. Sin embargo, como la cal que procede de las calizas naturales se halla siempre mezclada con otros óxidos, tales como magnesia, óxido férrico, y aun indicios de óxido mangánico y de alumina, no se obtiene por este medio una cal cáustica pura. Se prepara en pequeño para los usos de la química, disolviendo el carbonato cálcico en el ácido nítrico, hasta la completa saturacion, y mezclando el líquido con agua de cal, ó con un poco de hidrato cálcico, que precipita las demas bases. Despues se filtra la disolucion; se la añade una gota de ácido nítrico y evapora hasta sequedad: y por último se calcina en un crisol la materia que resulta hasta que se desprenda todo el ácido nítrico.

Tambien se puede disolver el carbonato cálcico en el ácido nítrico puro, digerir la disolucion con un poco de hidrato cálcico, filtrar el líquido que ha de estar alcalino, precipitarle por una diso-

lucion de carbonato amónico, que contenga un poco de amoniaco cáustico, y lavar el carbonato cálcico que resulta: esta última operación se ejecuta con facilidad separando las aguas madres por medio de un filtro, echando el carbonato en un frasco y tratándole con agua; la que se decanta cuando aparece clara, y se repiten las lociones hasta tanto que evaporando una corta cantidad del líquido diáfano en un cristal de reloj, no deje residuo. Hecho esto, se vierte el carbonato cálcico sobre un filtro, se le deseca y calcina en un crisol de platino, que se coloca dentro de otro de barro, y tapa; despues se le espone en esta forma por bastante tiempo al calor rojo blanco en un horno de reverbero; por cuyo medio la cal abandona el ácido carbónico, y se convierte en una masa compacta. Si en vez del nitrato cálcico se emplea el cloruro, no se obtiene el carbonato cálcico exento de esta sal, á causa de que el precipitado retiene siempre cierta porcion de aguas madres, que es imposible separar por medio de las lociones.

La cal pura es blanca, y cuando está en pedazos aparece ligera, no obstante de que su peso específico es de 2,3. Es infusible: su sabor es acre, cáustico y alcalino. Cuando se la rocía con agua, despide un olor particular muy semejante al de la lejía. Tiene mucha afinidad con el agua: si se echa agua sobre la cal viva, se calienta, produce una especie de silbido semejante al que se observa cuando se vierte este liquido sobre arena caliente, y se convierte en un polvo blanco voluminoso, que es el *hidrato cálcico*. Aun triturándola con nieve, se desprende calor. A el hidrato se da la denominacion de *cal apagada*, para distinguirle de la *cal viva*, con cuyo nombre se conoce vulgarmente la cal cáustica anhidra. Si se vierte mayor cantidad de agua que la necesaria para extinguir la cal, se convierte, cuando se la deseca, en una masa sólida y coherente.—La cal viva espuesta al aire, se esfolia poco á poco y atrae la humedad y el ácido carbónico; pero tarda en saturarse de este último, mucho mas tiempo que la barita y la estronciana; en este caso se la conoce con el nombre de *cal apagada al aire* ó *cal esfoliada*. Se diferencia la cal apagada por medio del agua, de la que lo ha sido por medio del aire, en que la primera es un hidrato, y la segunda una mezcla de hidrato y carbonato cálcicos, y contiene de este último una cantidad tanto mas considerable, cuanto mayor es el período de tiempo trascurrido.

El hidrato cálcico se disuelve tambien en el agua, pero en menor cantidad que las dos tierras precedentes. Una parte de cal exige para disolverse 450 á 520 de agua. Se ha estudiado poco la diferencia que se observa en la solubilidad de la cal en el agua caliente y en la fria; sin embargo, Dalton ha probado que el agua fria disuelve mas. Segun este químico, se necesitan 1270 partes de agua hirviendo para disolver una de cal anhidra, y solo 778 á + 15 grados. Hé aqui la razon por qué se enturbia el agua de cal preparada en frio cuando se la hierve.

La disolucion del hidrato cálcico en el agua se conoce con el nombre de *agua de cal*. Espuesta al aire, se cubre de una película de carbonato cálcico, que concluye por sumergirse, y entonces es reemplazada por otra, cuyo fenómeno se reproduce hasta que toda la cal se combina con el ácido carbónico del aire, como sucede con el agua de barita y de estronciana. Si se evapora el agua de cal en una retorta hasta que quede reducida á la mitad, y despues se la deja enfriar lentamente, la tierra cristaliza en agujitas. Gay-Lussac ha observado que cuando se evapora el agua de cal bajo el recipiente de la máquina neumática, el hidrato cristaliza en prismas regulares. Ignórase si contienen agua de cristalización.

La cal tiene tanta afinidad para el ácido silícico, que le precipita de su disolucion en la potasa cáustica. Su hidrato se combina hasta con la arena cuarzosa fina ó gruesa, cuando se mezcla esta con cal viva, y se rocía la materia con agua: la mezcla se convierte despues en una masa dura y lapídea que conocemos con el nombre de *mortero*.

El agua de cal disuelve varios óxidos metálicos, especialmente los de plomo y de mercurio.

La cal se distingue de las demas tierras por la propiedad que tiene de formar con el ácido clorohídrico una sal muy delicuescente (cloruro cálcico), y con el sulfúrico otra muy voluminosa y muy poco soluble en el agua (yeso).

La cal se usa con frecuencia en las necesidades ordinarias de la vida, en las artes y manufacturas. Las aplicaciones mas frecuentes que se hacen de ella, son para preparar los morteros de construccion y para abonar las tierras. Sin embargo, en este último caso no obra, digámoslo así, alimentando las plantas, sino acelerando la descomposicion de los restos orgánicos que la tierra contiene, ha-

ciéndoles por esta razón mas propios para mantener la vida del animal vegetal.

La cal está compuesta de:

En cien partes. *En átomos.*

Calcio. 71,583. 1

Oxígeno 28,417. 1

Peso atómico, = 351,9; fórmula, = CaO ó Ca .

La composición del hidrato cálcico es la siguiente:

En cien partes. *En átomos.*

Cal. 75,77. 1

Agua 24,23. 1

Peso atómico, = 464,38; fórmula, = CaH .

Respecto á sus afinidades, cede á la barita, estronciana, sosa y potasa, las cuales la separan casi siempre de sus combinaciones, pero desaloja constantemente á el amoniaco y á la magnesia.

2.º *Sobreóxido de calcio.*

Aún no se sabe si se le puede obtener por la via seca. Se prepara el *hidrato de sobreóxido de calcio* vertiendo gota á gota agua de cal en una disolución de sobreóxido hídrico, por cuyo medio se precipitan, pasados algunos instantes, unas laminitas brillantes: si se añade mucha agua de cal de una vez se precipita bajo la forma de un polvo blanco. Este hidrato se descompone cuando se le deja en contacto con el agua, y lo verifica con mas rapidez con el auxilio del calor: se descompone tambien en gran parte cuando se le deseca en el vacío. Segun Thénard, el calcio se halla combinado con dos veces tanto oxígeno como el que existe en la cal. Está compuesto de 1 átomo de calcio y 2 de oxígeno, por lo que su fórmula es Ca .

SULFUROS DE CALCIO.

Se preparan del mismo modo que los de bario. Por la via seca solo se obtiene el *monosulfuro cálcico*. Es un cuerpo de color blanco algo rojizo, muy poco soluble en el agua; la que no le altera aun cuando se le tenga en contacto con ella por bastante tiempo. Su disolución acuosa es incolora; tiene un sabor hepático y al mismo tiempo alca-

lino. Cuando se la evapora en el vacío, queda el sulfuro cálcico adherido á las paredes del vaso, bajo la forma de cristales incoloros. Segun las esperiencias de H. Rose, el agua descompone el sulfuro de calcio del mismo modo que el de bario; la solucion contiene sulfhidrato cálcico y una corta cantidad de sulfuro de calcio y cal, interin que la mayor parte de la cal que se forma queda mezclada con el sulfuro de calcio no descompuesto. Sin embargo, cuando se prepara el sulfuro de calcio calcinando la cal cáustica en una corriente de gas sulfido hídrico, no se forma la menor cantidad de este hidrato. Si la cal procede de la calcinacion del mármol, el sulfuro de calcio conserva la forma granuda de aquel, y se le puede tener meses enteros debajo del agua en un frasco tapado, sin que se forme el hidrato cálcico. Es probable que la presencia del carbon de que se ha hecho uso para reducir el sulfato cálcico á sulfuro, ejerza una influencia catalíptica en la descomposicion del agua; influencia que solo existe con la presencia del carbon.

Evaporando la disolucion de sulfhidrato cálcico en el vacío sobre potasa cáustica, deja sulfuro de calcio blanco, cristalino, probablemente hidratado, y se desprende gas sulfido hídrico.

El monosulfuro de calcio luce en la oscuridad del mismo modo que el de bario; razon por la que se le conocia antiguamente con el nombre de *fósforo de Canton*. Está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Calcio.	55,6.	1
Azufre.	44,4.	1

Peso atómico, =453,06; fórmula, =CaS ó $\overset{2}{\text{Ca}}$.

Bisulfuro de calcio.

Si se hierve el hidrato cálcico con azufre y agua, y se deja enfriar el líquido con lentitud, antes de estar completamente saturado de azufre, se forman unos cristales aciculares de color amarillo rojizo, los cuales son unos prismas de 4 ó 6 planos, que de secados en el vacío se conservan intactos al aire. Tienen un sabor sumamente alcalino y hepático, y se oxidan cuando están húmedos. Segun Herschel, estos cristales son el *bisulfuro de calcio*, compuesto de 1 átomo de calcio y 2 de azufre $\overset{2}{\text{Ca}}$, y contiene 3

átomos ó 33,89 por ciento de agua de cristalización CaH^3 ; de la que se le puede privar evaporándole en el vacío á un calor suave, en cuyo caso queda bajo la forma de un polvo blanco. Se necesitan 400 partes de agua á $+ 16^\circ$ para disolver los cristales, pero se disuelven en menor cantidad de agua hirviendo. Herschel dice que la cristalización es mas abundante cuando se deja enfriar el líquido en contacto con el exceso de cal y de azufre.

Quintisulfuro de calcio.

Cuando se hierve la cal viva, ó mejor todavía el sulfuro cálcico con agua y azufre, continúa disolviéndose este hasta que el calcio se halla combinado con cinco veces tanto azufre como el que contiene el monosulfuro de calcio, y constituye entonces el *quintisulfuro de calcio*. Si se ha hecho uso de la cal viva, la disolución contiene además cierta cantidad de bisulfuro é hiposulfito cálcico. Usase este líquido en los lavaderos como lejía, porque es mas barato que la lejía de potasa. Este sulfuro es soluble en el alcohol. No se le puede obtener cristalizado: en el vacío se deseca y forma una masa de un hermoso color amarilló. Por la destilación seca se desprende azufre y queda reducido al primer grado de sulfuración.

El quintisulfuro de calcio está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Calcio	20,03.	1
Azufre.	79,97.	5

Peso atómico, =1257,73; fórmula, = CaS^5 ó $\overset{+2}{\text{Ca}}$.

Oxisulfuro de calcio.

Segun los trabajos de H. Rose, se obtiene este cuerpo hirviendo en bastante cantidad de agua el sulfuro de calcio resultante de la descomposición del sulfato cálcico por el carbon, filtrando el líquido hirviendo, y destilando la disolución en una retorta, hasta que haya pasado la mayor parte. El vapor acuoso arrastra mucho sulfido hídrico, y el líquido deja depositar por el enfriamiento el sulfato cálcico: se decanta el líquido que sobrenada, y se le concentra todavía mas en una retorta, hasta que quedé reducido á una corta porción, en cuyo caso se precipitan por el enfriamiento unas

aguas de color amarillo de oro, compuestas, segun la análisis de dicho químico; de 1 átomo de quintisulfuro, 5 de cal, y 20 ó 42,51 por ciento de agua, cuya fórmula es: $\text{CaS}^5 + 5\text{Ca} + 20\text{H}$.

Fosfuro de calcio.

Si se calienta la cal en un matraz de cuello largo por medio de una lámpara de alcohol, y se añaden unos pedacitos de fósforo, se obtiene una mezcla de fosfato cálcico y de fosfuro de calcio. La tierra se hincha y adquiere un color pardo análogo al del chocolate. Se añade un exceso de fósforo, que se separa despues destilándole á un calor suave. Cuando la temperatura es muy elevada, cambian las afinidades; el fósforo se volatiliza y solo queda la cal.—El fosfuro de calcio descompone el agua con mucha facilidad; de lo que resulta desprendimiento de gas fosfuro trihidrico y formacion de hipofosfito cálcico. Es preciso no tocarle con las manos mojadas, porque entonces se inflama fácilmente y quema. Si se vierte ácido clorohídrico sobre él, se desprende una gran cantidad de fosfuro trihidrico espontáneamente inflamable, lo que nos proporciona un medio fácil para obtener este gas con abundancia.

Carburo de calcio.

Segun Hare, se obtiene un carburo de calcio carbonizando el acetato cálcico á un fuego fuerte en un vaso tapado, ó una mezcla de cal y azúcar, y calentando la masa negra que resulta entre dos puntas de carbon, por las que se descarga una pila eléctrica fuerte de Grove, en una atmósfera exenta de oxígeno. El carburo de calcio se presenta bajo la forma de una masa de color gris, la cual por medio del bruñidor, se reduce á escamas que tienen brillo metálico. El ácido clorohídrico y el sulfúrico diluido no se apoderan de la cal; pero se disuelve lentamente en el agua régia, y la disolucion contiene cal. Calentando y tratando del mismo modo una mezcla de partes iguales de cal y de cianido mercúrico, se obtiene una sustancia metálica de color gris en la que existe menos carbono, la cual se oxida al aire y produce en el agua un gas oloroso.

El calcio existe por lo comun, aunque en cortisima cantidad, en el hierro colado. No se conoce ninguna otra combinacion

con los demas metales, que la que forma con el mercurio. Tampoco se amalgama por la via húmeda, como los metales precedentes.

8.º DEL MAGNESIO.

Davy es el primero que obtuvo el magnesio combinado con el mercurio, pero no consiguió separarle de este metal. Posteriormente Bussy le ha obtenido en estado de pureza, ensayando reducirle segun el método que habia seguido Wöhler para obtener los radicales de algunas de las tierras siguientes; es decir, reduciendo el cloruro anhidro por el potasio. Segun Liebig, el método mejor para ejecutar esta reduccion, consiste en preparar cloruro magnésico anhidro mezclando partes iguales de sal amoniaco y de una disolucion de cloruro magnésico, evaporando la mezcla hasta sequedad, y echando el residuo seco por pequeñas porciones en un crisol de platino candente, en el que se le continúa calentando hasta que se volatiliza toda la sal amoniaco, y la masa se halla en fusion tranquila. Esta sustancia es el cloruro magnésico anhidro, que por el enfriamiento se vuelve incoloro, trasluciente y laminoso. Se toma un tubo de vidrio de 3 á 4 líneas de diámetro cerrado por un extremo, y se introducen en él de 10 á 20 glóbulos de potasio del tamaño de un guisante, que se cubren con fragmentos del cloruro magnésico. Hecho esto, se calienta el tubo hasta que el cloruro magnésico principie á fundirse, y en el mismo momento se le inclina á fin de que el potasio fundido se ponga en contacto con el cloruro; por cuyo medio se reduce el magnesio con una fuerte deflagracion. Enfriada la masa, se la trata por agua que disuelve el cloruro potásico formado, interin que el magnesio reducido se separa bajo la forma de glóbulos fundidos mas ó menos gruesos.

Se obtiene tambien este metal, combinado con el mercurio, por la accion de la electricidad. Para conseguir esto es preciso preparar una mezcla de una sal magnésica con el hidrato magnésico, porque este por sí solo es casi enteramente insoluble en el agua. Es mucho mas difícil separar el mercurio del magnesio que de los metales precedentes, porque el vidrio principia á reducirse antes de que todo el mercurio se haya volatilizado.

El magnesio tiene un color blanco de plata y es mas brillante que ésta: se le puede limar y es maleable. Es inalterable por el aire

y por el agua, ya sea fria ó caliente. Calentando los glóbulos de magnesio en un crisol y cubriéndoles con cloruro potásico como flujo, se observa que se reúnen por la fusion á una temperatura que parece no escede de la que se funde la plata. Los ácidos, aunque sean débiles, disuelven el magnesio con desprendimiento de gas hidrógeno. A una temperatura capaz de ablandar el vidrio verde, se inflama y quema con mucho desprendimiento de luz y resulta magnesia. Cuando esta combustion se verifica sobre el vidrio, se forma inmediatamente en el punto en que se hallaba el metal una mancha pardo negruzca, que es segun se cree silicio reducido. No se combina con el azufre fundido, pero se inflama en el gas cloro.

El átomo del magnesio (1) = Mg, pesa 158,352. Solo se le conoce un grado de oxidacion, que es la magnesia.

Magnesia.

A principios del último siglo se vendia en Roma, con el nombre de *magnesia blanca*, un polvo blanco, que tenia, segun se decia, la propiedad de curar todas las enfermedades. Diez años despues se halló que este polvo, que se creia ser cal, se estraia de la sal de Epson, y Black demostró en 1755 que era una tierra particular. Se le conoce en el dia con los nombres de *magnesia*, *tierra amarga* y *tierra talcosa*.

La magnesia abunda menos en la naturaleza que la cal; sin embargo se la halla en los tres reinos.

Se la estraee del sulfato de magnesia, conocido mas comunmente con el nombre de *sal de Epson*, el cual se obtiene en bastante cantidad de algunas fuentes de Inglaterra, España y Alemania. Se principia por disolver una parte de esta sal en seis de agua hirviendo, se filtra el líquido, y se le mezcla todavia caliente con una disolucion hirviendo echa con una parte de car-

(1) El magnesio ha recibido diversos nombres por varios químicos. Humphry Davy le llama *magnium* para evitar el que se pueda confundir con el manganeso (*manganesium*), que se llama tambien *manganium* segun la antigua nomenclatura química. Algunos químicos alemanes han querido tambien denominarle *calcium*.

bonato potásico puro, y cuatro de agua; de lo que resulta un precipitado, que se recoge y deseca despues de bien lavado. Este precipitado es carbonato magnésico, y queda disuelto en el líquido sulfato potásico. Debe hacerse la precipitacion á la temperatura á que hierve el líquido, porque de lo contrario el ácido carbónico de la potasa, que existe en mayor proporcion que el que necesita la magnesia, disolveria gran parte de esta. El precipitado que se obtiene se le calienta hasta el rojo; en cuyo caso se desprende el ácido carbónico y queda la magnesia pura y cáustica. Esta es infusible por sí, aun en el foco de un espejo ustorio, y disminuye la fusibilidad de las demas tierras. Si se la reduce á pasta por medio del agua, se la da una forma esférica, espone por largo tiempo á una temperatura elevada, y se trazan con ella rayas en la oscuridad sobre una lámina de hierro caliente, aparecen luminosas.

La magnesia cáustica no se calienta con el agua, pero forma con ella una combinacion sólida. Posee la propiedad que tiene la cal de ser mas soluble en el agua fria que en este mismo líquido hirviendo. Segun Fife, una parte de magnesia cáustica exige para disolverse 36000 de agua hirviendo, y solo 5142 á la temperatura de $+15^{\circ}$. Ejerce una débil reaccion alcalina, pero bien pronunciada; su densidad está representada por 2,3. La naturaleza nos ofrece el *hidrato magnésico* cristalizado en láminas blancas y brillantes: se encuentra en la América septentrional próximo á Hoboken, y en Europa en las islas de Orkney, en todos los sitios en que se halla la serpentina. Este hidrato no atrae el ácido carbónico de la atmósfera, lo contrario que sucede con el artificial, por ser pulverulento.

La magnesia forma con los ácidos sales de un sabor muy amargo y repugnante, por cuya causa se la ha dado la denominacion de *tierra amarga*. Se distingue principalmente de las demas tierras por la propiedad que tiene de formar con el ácido sulfúrico una sal neutra muy soluble y amarga; al paso que las tierras alcalinas producen con el mismo ácido sales muy poco solubles, y las tierras propiamente dichas las forman de sabor dulzaino ó estíptico. Ademas tiene otro carácter: cuando se la mezcla con una disolucion de nitrato cobáltico, y se la deseca y enrojece fuertemente á un fuego tal como el del soplete, aparece despues del enfriamiento de color de rosa.

La magnesia se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Magnesio.	61,29.	1
Oxígeno.	38,71.	1

Peso atómico, =258,352; fórmula, =Mg.

La composición del hidrato magnésico es como sigue:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Magnesia.	69,68.	1
Agua.	30,32.	1

Peso atómico, =370,83; fórmula, =MgH. Esta tierra rivaliza [en cuanto á sus afinidades con el amoniaco, que desaloja en algunos casos, [interin que en otras circunstancias el álcali la precipita en parte. Además, el amoniaco y la magnesia forman sales dobles con la mayor parte de los ácidos.

Tiene mucho uso en medicina.

Sulfuro de magnesio.

Es muy poco conocido. No se puede obtener fundiendo la magnesia con el azufre, porque este se volatiliza sin atacar la magnesia. Si se hace hervir magnesia cáustica con agua y azufre, se disuelve poco á poco el sulfuro magnésico, pero la disolución se efectúa con dificultad y en pequeña cantidad. Cuando se mezcla una disolución de sulfato magnésico con las de otros sulfuros metálicos, tales como el de bario, se obtienen disoluciones de sulfuro magnésico; porque el bario se combina con el oxígeno del óxido magnésico y del ácido sulfúrico con quien estaba unido, y forma un compuesto que se precipita. El mejor medio para obtener el sulfuro de magnesio por la via húmeda, consiste en desleir el hidrato magnésico en agua, y hacer pasar una corriente de gas sulfido hidrico hasta tanto que haya desaparecido una cantidad considerable de hidrato. Se filtra la disolución y hierve en una retorta; el sulfido hidrico escedente se desprende y queda una masa blanca mucilaginoso, que es el sulfuro magnésico. Obtiénese tambien precipitando una disolución hirviendo de sulfato magnésico por el sulfhidrato potásico. En este estado contiene una can-

idad de agua de hidratacion que todavía no ha sido determinada. Los ácidos le disuelven con prontitud y desprendimiento de gas sulfídrico.

El sulfuro de magnesio está formado de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Magnesio.	44,05.	1
Azufre.	55,95.	1

Peso atómico, = 359,517; fórmula, = MgS ó Mg .

Las propiedades del sulfuro magnésico amarillo que se obtiene en disolucion cuando se precipita el quintisulfuro de bario por el sulfato magnésico no han sido todavía examinadas.

Hasta el presente no se han estudiado las combinaciones que forma el magnesio con los demás metales. El magnesio existe con bastante frecuencia en el hierro colado. Si se disuelve este en el ácido clorohídrico ó en el ácido sulfúrico diluido, la mayor parte del magnesio queda en el residuo carbonoso, del que los ácidos no le separan; á no ser que se le haya calcinado fuertemente al aire libre. Segun esto parece que el hierro contiene carburo de magnesio sobre el que no ejercen accion los ácidos, pero que puede oxidarse calcinándole al aire libre. Segun Klauer, se puede obtener una amalgama de magnesio añadiendo á una solucion concentrada de sulfato magnésico cierta cantidad de la misma sal en polvo, á fin de formar una especie de pasta, y agitando esta con amalgama de sódio, hasta que este último metal se haya disuelto: destilando la amalgama que resulta en una atmósfera de hidrógeno, deja por residuo el magnesio. Segun Böttger, no se obtiene esta amalgama agitando una disolucion concentrada de cloruro magnésico con la amalgama de sódio.

9. DEL ALUMÍNIO.

La denominacion de este metal se deriva de *alumen*, voz latina con que se conoce el alumbre, sal doble compuesta de alumina, potasa y ácido sulfúrico.

Despues de una porcion de ensayos infructuosos, ó que han dado un resultado incompleto, hechos por Davy, OErsted y por mi,

Wöhler ha conseguido por último aislar el aluminio. OErsted habia descubierto que mezclando exactamente alumina con carbon en polvo, y haciendo pasar cloro al través de la mezcla enrojecida y colocada en un tubo de porcelana, se obtenia cloruro aluminico anhidro, cuerpo hasta entonces desconocido. Wöhler redujo el aluminio mezclando este cloruro con potasio, y esponiendo la materia á la accion del calor. No se puede hacer este esperimento en vasos de vidrio, porque al efectuarse la reduccion, la mezcla se calienta tan repentinamente que salta el vidrio: lo mejor es ejecutar la operacion en un crisol de porcelana ó de platino, asegurando la tapadera con un alambre de hierro. Se colocan en el fondo del crisol algunos fragmentos de potasio exento de carbon, y privados cuidadosamente del petroleo que pudiera adherir á su superficie, y se les cubre con una cantidad en volúmen, próximamente igual de fragmentos de cloruro aluminico. Dispuesto en esta forma se adapta la tapadera y se asegura del modo indicado; se espone el crisol á la llama de una lámpara de alcohol, primero con suavidad para si es de porcelana impedir el que se rompa á causa del calor que se produce en el interior, y despues se aumenta la temperatura hasta tanto que el desprendimiento de calor haya cesado; lo que se conoce en que el crisol se enrojece repentinamente antes de que pueda adquirir esta temperatura por el calor producido por la lámpara de alcohol. Las cantidades de las dos sustancias destinadas á reaccionar deben regularse de tal modo que no haya esceso de potasio, á fin de que la masa no resulte alcalina, ni de cloruro aluminico, para que no se volatilice al tiempo de efectuarse la reduccion. La masa contenida en el crisol manifiesta haber experimentado la fusion y tiene un color gris negruzco. Se deja enfriar completamente el crisol, y despues se le sumerge en una gran cantidad de agua; la masa salina se disuelve en medio de un ligero desprendimiento de gas hidrógeno fétido, y se separa un polvo gris, que examinado á la luz radiante parece ésta formado de laminitas metálicas. Despues de precipitado se decanta el líquido, se le vierte sobre un filtro, se le lava con agua *fria*, y se le deseca. Este cuerpo es el aluminio.

El aluminio se presenta en este caso bajo la forma de un polvo gris, muy semejante á el del platino. Despues de desecado se notan frecuentemente en él unas laminitas metálicas mas ó menos grandes, que forman pequeñas masas esponjosas de un blanco

semejante al del estaño: aun el polvo adquiere este brillo por medio del bruñidor. Tambien se le puede reducir á partículas mayores dotadas de brillo metálico, comprimiéndole en un mortero de ágata. En este estado, el metal es tan mal conductor de la electricidad, que colocado como cuerpo intermedio en un par hidroeléctrico, interrumpe la accion; sin embargo, es mejor conductor cuando sus partículas forman un todo coherente.—No se funde á la temperatura á que lo verifica el hierro colado.

Calentado hasta el rojo en el aire libre se quema con rapidez y convierte en alumina. Cuando se echa el metal en polvo sobre la llama de una bujía, cada partícula arroja chispas tan brillantes como las que produce el hierro en combustion. Se quema en el gas oxígeno con una llama tan brillante que la vista no la puede soportar, y con un calor capaz de fundir la alumina que se produce, la que por esta causa aparece tan dura, que no tan solo puede rayar el vidrio, sino tambien cortarle; no obstante, el aluminio no se quema aun en el gas oxígeno, sino cuando se le calienta hasta el rojo.

El aluminio no se oxida en el agua fria, y aun se puede evaporar este líquido á un calor suave sin que las partículas pierdan su brillo; pero cuando se la calienta hasta la ebulicion, principia á desprenderse hidrógeno, efecto que continúa todavía por algun tiempo despues del enfriamiento. La oxidacion se efectúa con lentitud aun en el agua caliente; pero el aluminio se disuelve con rapidez en los ácidos diluidos, con desprendimiento de gas hidrógeno. Los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados no ejercen accion sobre él, sino en caliente. Las disoluciones alcalinas, aun el amoniaco, disuelven el aluminio con desprendimiento de hidrógeno: el amoniaco disuelve la alumina que se produce en este caso, al paso que carece de accion sobre la ya formada. Hé aquí por qué en la preparacion del aluminio es indispensable no emplear potasio en esceso; porque en este caso los dos metales se disuelven con desprendimiento de gas hidrógeno. Es preciso tambien evitar en cuanto sea posible la accion de la potasa que ha podido formarse durante la operacion, y disolver inmediatamente la masa obtenida por la reduccion en una cantidad considerable de agua.

El átomo de aluminio pesa 171,166; sin embargo no se conoce combinacion alguna en que no entre por dos átomos. El átomo doble= Al , pesa 342,332.

Hasta el presente solo conocemos un óxido de este metal, que es el que sigue.

Alumina.

Esta tierra es una de las sustancias que con mas profusion se hallan esparcidas en el globo: algunas veces se la encuentra en estado de pureza y cristalizada, en cuyo caso se la conoce con el nombre de *corindon*; cuando es trasparente constituye las piedras preciosas denominadas *rubi* y *zafiro*. Unida á la potasa y al ácido silícico, constituye los minerales que ordinariamente forman el granito y el gneís; es decir, el feldespato y la mica; así como tambien otros muchos minerales.

Se estrae del alumbre del modo siguiente: se disuelve en agua hirviendo el alumbre ordinario y cristaliza repetidas veces, para privarle de una pequeña cantidad de óxido férrico que retiene tenazmente: se conoce que este ha sido separado del todo cuando se disuelve sin dejar residuo en una solución de potasa cáustica. Si todavía contiene óxido férrico, se precipita este inmediatamente, ó pasadas algunas horas, en forma de copos amarillos. Se disuelve el alumbre purificado en agua hirviendo, y se vierte sobre esta disolucion otra de carbonato potásico hasta que no se forme mas precipitado: entónces se añade un ligero exceso de carbonato, y se deja la materia en digestion á un calor suave, á fin de descomponer un sub-sulfato aluminico que el álcali precipita al principio; en seguida se echa el precipitado sobre un filtro; se lava con cuidado; se disuelve despues en el ácido clorohídrico; se filtra el liquido, si no está bastante claro, y se precipita por el amoniaco cáustico ó el carbonato amónico. Esta última operacion es necesaria; porque cuando se precipita la alumina por un exceso de carbonato potásico, se combina con una porcion bastante considerable de este, de cuya combinacion no se la puede separar lavándola con agua. Por el contrario, cuando se precipita desde luego la disolucion de alumbre por el amoniaco, el precipitado es una sub-sal, de la que el amoniaco no puede separar completamente el ácido sulfúrico. El precipitado que se forma en la disolucion de la alumina en el ácido clorohídrico, es tambien una sub-sal, cuando no se emplea amoniaco en exceso. El precipitado que resulta es muy voluminoso, y para separarle de las últimas porciones del liquido en que

se ha formado, es preciso lavarle mucho. Por la desecacion se reduce á algunos centesimos del volumen que tenia la masa cuando estaba húmeda. Este es el hidrato aluminico, el cual enrojecido al fuego, da alumina pura: 100 partes de alumbre solo suministran $10\frac{2}{3}$ de alumina.

En Francia se fabrica una especie de alumbre, que está compuesto de ácido sulfúrico, amoniaco y alumina. Para obtener la alumina pura con este alumbre, basta calcinarle en un crisol de platino hasta que no disminuya de peso.

La alumina pura es blanca, y muy ligera cuando se halla reducida á polvo: carece de olor y sabor, pero si se la toca con la lengua se adhiere á ella, y produce una ligera sensacion de astringencia. Espuesta al calor que se produce cuando se dirige el gas oxígeno sobre la llama de una lámpara de alcohol, se funde con lentitud y forma un glóbulo trasparente é incoloro. Segun Gaudin, la alumina fundida es muy flúida, y no puede estenderse en hilos como la sílice reducida al mismo estado; por el enfriamiento afecta una forma cristalina. Los glóbulos mas pequeños adquieren una forma poliédrica: los mas gruesos forman hendiduras cristalinas, y ofrecen una fractura folicular. La alumina pura es tan dura que corta el vidrio por sus aristas agudas. Si durante la fusion se echa una corta cantidad de cromato aluminico, se obtiene una masa de color rojo mas ó menos oscuro, segun la cantidad de sal anadida, y constituye entonces los rubies artificiales. El peso especifico de los cristales nativos de alumina, es de 3,9 á 3,97.

La alumina es completamente insoluble en el agua, no obstante de que tiene mucha afinidad para ella, y aun estando desccada contiene una porcion que no se la puede separar sino calentándola hasta el rojo. La alumina que ha estado espuesta á la temperatura indicada y que por lo tanto se halla en estado anhidro, condensa la humedad atmosférica en mas alto grado que las demas tierras; así que en tiempo húmedo aumenta de peso un 15 por ciento. La propiedad que tiene de absorber fácilmente el agua y retenerla por mucho tiempo, es la que la hace tan útil en las tierras destinadas al cultivo, pues con ella resisten mejor al aire seco, y conservan el agua necesaria para el sostenimiento de la vegetacion.

El hidrato aluminico, tal como se obtiene precipitando el cloruro aluminico por el amoniaco, es blanco cuando está húmedo;

pero por la desecacion aparece trasluciente, y algunas veces adquiere despues un color amarillento, lo que es debido á las materias orgánicas que se encuentran mezcladas con él, para las cuales la alumina tiene mucha afinidad. En este caso, cuando se le calcina, se ennegrece á la primera impresion del fuego. Esta afinidad del hidrato aluminico es tan grande, que cuando se le pone en digestion con las disoluciones de los colores vegetales, se combina con ellos, y los precipita totalmente, si el hidrato se halla en bastante cantidad; en esto está fundada la obtencion de las lacas, de cuya preparacion hablaré al tratar de la química vegetal. El hidrato aluminico, especialmente cuando está húmedo, se disuelve facilmente en los ácidos; disminuye esta propiedad en él, cuando ha experimentado la desecacion. Rara vez se le encuentra en la naturaleza; sin embargo se le ha hallado en la América septentrional, bajo la forma de una masa blanca semitransparente, pero no cristalina, semejante á una estaláctita, á cuyo mineral se le ha dado el nombre de *gibbsita*. Se ha encontrado otro en Siberia, al que los mineralogistas llaman *diaspora*. Los hidratos aluminicos, tanto naturales como artificiales, cuando no se hallan enteramente reducidos al estado pulverulento, tienen la propiedad de dejar desprender una porcion de partículas siempre que se les espone al fuego; esta propiedad es tan marcada en la diaspora, que se reduce á polvo; la cual ha dado origen á su denominacion.

El hidrato aluminico se puede obtener cristalizado artificialmente. Para esto, segun las esperiencias de de Bonsdorff, se disuelve el hidrato aluminico húmedo, hasta la completa saturacion, en una solucion tibia de hidrato potásico, de modo que agitando el liquido con el hidrato, se observe no disuelve mas, y se filtra la disolucion al momento en un frasco que tape herméticamente. Pasados algunos dias principian á depositarse los cristales de hidrato aluminico sobre las paredes del frasco, lo que dura dos ó tres semanas, en cuyo tiempo se reunen formando una costra. Despues de separar las aguas madres, se lava el frasco muchas veces con agua; se le deja escurrir y se tapa. Entonces se disuelve el hidrato y separa del vaso. Los cristales producidos son tan pequeños, que no se puede determinar su forma con exactitud; sin embargo se observa que están terminados por pirámides. Esponiendo al aire libre la disolucion que se ha decantado, se obtiene todavia mas hidrato, porque

el álcali atrae lentamente el ácido carbónico; pero el hidrato que se deposita en estas circunstancias, no se presenta cristalizado, y sien masas redondeadas semejantes al hidrato natural, conocido con el nombre de gibbsita. La alumina del hidrato se encuentra en el mismo estado que en la alumina calcinada; es insoluble en los ácidos diluidos, y para disolverse en ellos exige el mismo tratamiento que la alumina calcinada. Esto mismo es lo que se observa con la gibbsita y la diaspora. Por medio del ácido clorohídrico se la puede privar de las materias estrañas, tales como el hidrato de óxido férrico, sin que el hidrato aluminico sea atacado por el ácido. Esto parece demostrar que la alumina, despues de la calcinacion, se halla en estos hidratos en un estado isomérico diferente al que tiene el hidrato obtenido por la precipitacion de sus disoluciones en los ácidos. Tambien parece que la alumina conserva esta diferencia isomérica en las sales; así que, la analcima se disuelve en los ácidos con suma facilidad, al paso que la leucita resiste completamente á su acción, no obstante de que una y otra contienen los silicatos aluminico y alcalino, en el mismo grado de saturacion.

Quando la alumina ha perdido por la calcinacion el agua que contenia, se disuelve con mucha dificultad en los ácidos, y si estos se hallan diluidos carecen absolutamente de acción; pero si se la deja en digestion por bastante tiempo en el ácido clorohídrico concentrado, ó se la calienta con ácido sulfúrico diluido en un peso de agua igual al suyo, se disuelve: en el primer caso da un liquido de color amarillento, que es cloruro aluminico, y en el segundo una masa salina blanca, que es sulfato aluminico, el cual se puede disolver en seguida en el agua. Las disoluciones neutras de alumina, tienen un sabor estíptico un poco dulzaino. Esta tierra no se combina con el ácido carbónico.

La potasa y la sosa cáusticas, y aun la barita y la estronciana, disuelven la alumina en gran cantidad; al paso que el amoniaco cáustico apenas la disuelve. En general, es tanta la afinidad que tiene para los álcalis, tierras alcalinas y algunos óxidos metálicos, que respecto á ellos hace el papel de ácido.

En las análisis quimicas se hace uso de la potasa cáustica para disolver la alumina y separarla de los óxidos metálicos y otras tierras que pueden hallarse en combinacion con ella, de cuyas disoluciones se la separa despues por los ácidos ó por las sales amónicas; en

este último caso el ácido satura el álcali, el amoniaco se desprende, y la alumina se precipita. Sin embargo debe tenerse presente, respecto á esto, que cuando se quiere apreciar la cantidad con exactitud, es preciso, despues de haberse disuelto la alumina en el ácido, precipitarla por el carbonato amónico, y no por el amoniaco cáustico; porque un escés de este, disolveria un poco de alumina. Con los carbonatos de los álcalis fijos, forma combinaciones insolubles en el agua, solubles con efervescencia en los ácidos, que pueden experimentar la temperatura del rojo naciente sin que la alumina se combine mas íntimamente con el álcali puro, y sin que se desprenda el ácido carbónico.

La alumina forma con la magnesia y el óxido zincico compuestos muy duros, que se encuentran en la naturaleza, á los cuales se les considera como piedras preciosas, y designa con los nombres de *rubi espinela* y de *gahnita*. En estos cuerpos hace el papel de ácido, y su composición es tal, que la alumina contiene tres veces mas oxígeno que el que existe en la magnesia y en el óxido zincico. Conócense estas combinaciones con el nombre de *aluminatos*. Importa advertir que la alumina, tal como se encuentra en el reino mineral (en sus combinaciones electronegativas), representa siempre la modificación isomérica poco soluble; y que resiste, aun espuesta á una temperatura elevada, á la acción descomponente que ejercen los álcalis sobre los aluminatos. Por el contrario, la descomposición se efectúa sin dificultad fundiéndola con el bisulfato potásico, que disuelve los aluminatos á la temperatura del rojo naciente: el ácido sulfúrico hace pasar la alumina al estado isomérico soluble, y entonces se une á el ácido como base. El aluminato magnésico que se forma por la via húmeda, por ejemplo, el que se obtiene precipitando simultáneamente estas dos tierras de una disolución, se descompone de un modo incompleto por la potasa cáustica, que solo disuelve una parte de la alumina. El hidrato aluminico que contiene un poco de magnesia, aun cuando la cantidad de esta no esceda de un medio por ciento, tiene la propiedad de desprender calor, cuando despues de haberle calentado hasta el rojo se le rocía con agua; de modo que si se tiene en la mano un crisol ó cápsula de platino, que contenga la materia que ha estado espuesta al fuego y se la humedece con agua, se advierte que se calienta. Este fenómeno no es debido á una combinación química, y si, á un efecto de la humectacion;

fenómeno cuyo descubrimiento pertenece á Pouillet (véase tom. II, pág. 63). Pero el caso presente es uno de aquellos en que se produce mas calor. Si se disuelve alumina magnésifera calentada hasta el rojo, en el ácido clorohídrico concentrado, se forma un polvo blanco, que resiste por mucho tiempo á la accion del ácido, el cual es un aluminato magnésico.

Tres son las propiedades de la alumina por las cuales podemos reconocerla, á saber: 1.º su solubilidad en la potasa cáustica; 2.º la propiedad que tiene de formar alumbre con el ácido sulfúrico y la potasa, que despues de cristalizado es fácil de reconocer por la forma de sus cristales y por su sabor; 3.º la de producir una masa de color azul hermoso y no fundida, cuando se la humedece con nitrato cobáltico y espone á una temperatura elevada: este carácter es el mas seguro, y el esperimento de fácil ejecucion.

La alumina y sus sales se usan con frecuencia en la tintorería, á causa de la propiedad que tiene esta tierra de combinarse con las materias colorantes. Sus combinaciones con el ácido silícico, forman la base de la porcelana, loza, vasijas ordinarias, ladrillos y en una palabra, todos los objetos que se fabrican con las diferentes especies de arcilla.

La alumina está compuesta de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Aluminio.	53,3.	2
Oxígeno	46,7.	3

Peso atómico, =642,332; fórmula = Al^2O^3 ó Al .

El hidrato artificial, bien sea amorfo (obtenido por precipitación), ó bien cristalizado, así como el hidrato natural llamado *gibbsita*, se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Alumina.	65,56	1
Agua.	34,44	3

Peso atómico, =979,97; fórmula, = AlH^3 . Pero el hidrato natural llamado *diaspora* se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Alumina	85,10	1
Agua	14,90	1

Peso atómico, =754,81; fórmula, AlH .

Sulfuro aluminico.

Se puede destilar el azufre mezclado con el aluminio sin que estos cuerpos se combinen. Pero si se pone en contacto el azufre con el aluminio calentado hasta el rojo, de modo que este se encuentre en una atmósfera de azufre gaseoso, se efectúa la combinación y la masa aparece candente. El sulfuro aluminico se presenta bajo la forma de una masa negra, como deprimida, semimetálica, que por medio del bruñidor adquiere un brillo metálico semejante al del hierro. Espuesto al aire, se convierte poco á poco en un polvo de color blanco agrisado con desprendimiento de gas sulfido hidrico. Puesto en la lengua produce una sensacion de calor acompañada del sabor picante del sulfido hídrico. Echado en el agua se observa un desprendimiento repentino de gas sulfido hídrico, y se convierte en alumina. El sulfuro aluminico es una sulfobase muy débil, y las sales que forma, se descomponen con suma facilidad en contacto con el agua y queda alumina. Está compuesto de 2 átomos de aluminio y 3 de azufre. Su formula es Al_2S_3 ó Al_2S_3 .

Fosforo de aluminio.

Se obtiene esta combinacion calentando el aluminio en el fósforo en vapor ó en el gas fosforo trihidrico, la que se efectúa con desprendimiento de luz y calor. El fosforo aluminico se presenta de color gris negruzco y pulverulento. Espuesto al aire, espárce olor del gas fosforo trihidrico, y se oxida en el agua, desprendiéndose al mismo tiempo lentamente este gas.

Las combinaciones de que el aluminio puede ser susceptible de formar con los demas metales no se han obtenido todavía. El aluminio existe algunas veces en el hierro colado. Al tratar del hierro haré ver que se halla en el acero de la India. Segun Klauer, se obtiene una amalgama de aluminio, haciendo una concavidad en un cristal de alumbre y colocando en ella amalgama de sodio; esta entra en un movimiento de rotacion que puede durar por espacio de media hora. Cuando cesa este movimiento se encuentra una amalgama de aluminio que tiene mas consistencia que la de sodio; los ácidos se apoderan del aluminio con desprendimiento de hidrógeno.

10 DEL GLUCINIO.

(Berilio.)

El glucinio fué obtenido tambien por Wöhler por un procedimiento enteramente análogo al de que se sirvió para aislar el aluminio. Se toma el cloruro glucínico obtenido por el mismo método; se le coloca en un crisol de platino alternando con capas de potasio reducido á láminas; se asegura la tapa del crisol con alambre de hierro y se le espone en esta forma á la llama de una lámpara de alcohol. La reduccion es instantánea, y el calor que se desprende es tal, que el crisol se calienta hasta el rojo blanco. Se deja enfriar completamente el crisol, se le destapa y echa la materia en una vasija grande de vidrio llena de agua. La masa fundida, compuesta de cloruro de potasio y de glucinio, tiene un color gris; se disuelve en el agua con produccion de gas hidrógeno fétido, y el glucinio se deposita bajo la forma de un polvo de color gris oscuro: se lava tambien este polvo con agua y se deseca. El glucinio en este estado se presenta bajo la forma de un polvo gris oscuro, que se asemeja mucho á un metal precipitado en un grande estado de division; por medio del bruñidor adquiere un brillo metálico. Como no se aglomera á la estraordinaria temperatura que se produce en su reduccion, tenemos fundado motivo para creer que es muy dificil de fundir. Espuesto al aire á la temperatura ordinaria no se oxida, ni tampoco en el agua hirviendo. Cuando se le calienta hasta el rojo en contacto con el aire se inflama, produce una luz muy viva y se convierte en glucina; tampoco se inflama en el gas oxígeno, sino se le calienta hasta el rojo, pero en este caso se quema con produccion de una luz vivísima. La glucina que resulta, no ofrece el menor indicio de fusion. Cuando se emplea poco potasio para la reduccion, se obtiene el glucinio mezclado con hidrato glucínico, que se quema con llama debida al gas hidrógeno del agua descompuesta. El glucinio se disuelve en los ácidos diluidos con desprendimiento de gas hidrógeno. El ácido sulfúrico concentrado le disuelve en caliente con produccion de ácido sulfuroso, y el ácido nítrico con desprendimiento de gas óxido nítrico. En contacto con una disolucion de potasa cáustica se disuelve fácilmente con produccion de gas hidrógeno; pero el amoniaco no le ataca.

El peso atómico del glucinio se ha calculado por mucho tiempo

por la composicion del sulfato, y se habia hallado que era=331,16, pero Awdejew, operando bajo la direccion de Rose, ha demostrado que este sulfato es una sal básica, y que el ácido sulfúrico se encuentra saturado por una cantidad de glucina dupla que la que existe en la sal neutra. Si se espone á la accion del fuego en medio de una corriente de cloro seco una mezcla de carbon y glucina, se sublima cloruro de glucinio, en el cual el glucinio se halla combinado con una cantidad de cloro doble que la que debiera contener segun el peso atómico indicado hasta entonces. Awdejew ha concluido de sus investigaciones: que el cloruro de glucinio se compone de 1 átomo de glucinio y 1 equivalente de cloro; segun lo cual ha hallado por el cálculo, que el peso atómico del glucinio es 58,04. Este peso, esceptuando el del hidrógeno, es el menor de todos los cuerpos elementales. Parece poco probable que un metal básico, cuyos compuestos no se distinguen por un peso especifico débil, tenga un peso atómico tan bajo. Puede admitirse con mas probabilidad que el cloruro de glucinio obtenido por este medio, así como el cloruro aluminico preparado por el mismo, están compuestos de 2 átomos de radical y 3 equivalentes de cloro; en cuyo caso el peso atómico simple será=87,124; y el del átomo doble ó equivalente, 174,248. Segun esto es el mas ligero de todos. Se representa el glucinio indistintamente por el signo G, inicial de *glucina*, ó por Be que son las de la *berila*, nombre aleman de la glucina. La letra G ofrece la ventaja de que no se espresa con ella ningun otro cuerpo simple. El equivalente se representa por G ó Be.

La *glucina* fué descubierta en 1797 por Vauquelin en dos piedras preciosas, la *esmeralda* y el *berilo*; posteriormente se la ha hallado en otros minerales. Se estrae del berilo ó de la esmeralda ordinaria opaca, que es un mineral no muy raro. De aquí se deriva la denominacion que los químicos alemanes dan á esta tierra (*Beryllerde*) y de esta la de *berilio* para el metal. Este mineral contiene $13\frac{2}{3}$ por ciento de glucina, la que se halla combinada con el ácido silicico y la alumina. Para obtenerla, se pulveriza bien el berilo en un mortero de pórfido, y despues se separa la materia mas atenuada por medio de la suspension en el agua: el polvo así obtenido, se funde en un crisol de platino con tres partes de carbonato potásico. Se disuelve la masa en el ácido clorohidrico; se evapora lentamente la disolucion hasta sequedad y se disuelve en agua el

producto de la evaporacion, por cuyo medio se separa el ácido silícico. El líquido contiene cloruro aluminico y cloruro glucínico, cuyas bases se precipitan por el amoniaco cáustico. Se lava bien el precipitado que se obtiene, y todavía húmedo, se le digiere con una disolucion de carbonato amónico que disuelve la glucina sin atacar la alumina; mas para esto es preciso emplear una cantidad considerable de la sal amónica. Se filtra el líquido y separa el carbonato por la ebulicion; por cuyo medio se precipita un polvo blanco que es el carbonato glucínico. Calcinando esta sal, despues de bien lavada y desecada, se obtiene la glucina pura y libre de ácido carbónico.

Berthier ha propuesto un método menos dispendioso para separar la glucina de la alumina. Se lavan las tierras precipitadas por el amoniaco, y se las trata por una disolucion de potasa cáustica, que las disuelve y deja el óxido férrico contenido en la mezcla térrea. Se satura la disolucion con ácido clorohídrico y se precipitan las tierras por medio del amoniaco cáustico. Se lava el precipitado, se le deslie en agua, y hace pasar una corriente de gas ácido sulfuroso por el líquido que le tiene en suspension hasta que el precipitado se disuelva totalmente; en seguida se hierve la disolucion en tanto que se desprende gas ácido sulfuroso. Por este medio se precipita sub-sulfito aluminico, bajo la forma de un polvo pesado fácil de separar y de lavar, y se separa la glucina del líquido precipitándola por el amoniaco. Este método de aislar las dos tierras, es mas exacto que el que consiste en hacer uso del carbonato amónico, el cual disuelve siempre un poco de alumina al mismo tiempo que la glucina.

La glucina pura carece de olor y sabor. Es enteramente insoluble en el agua, con la que forma una pasta que une algun tanto, pero no se la puede amoldar. Es infusible y no se endurece al fuego como la alumina. Su peso específico está representado por 2,967. Se disuelve en los álcalis cáusticos como la alumina, pero es insoluble en el amoniaco. Si se hierve por algun tiempo una disolucion de glucina con otra diluida de potasa cáustica, se precipita la glucina, cuya precipitacion es completa si se prolonga la ebulicion el tiempo suficiente. Sin embargo, se puede hervir esta disolucion con la de potasa cáustica concentrada sin que la glucina se precipite; pero añadiendo agua y continuando hirviéndola, la glucina se

precipita. Se ha observado que la precipitacion se efectúa con mas prontitud, y de un modo mas completo, cuando la disolucion se halla diluida hasta cierto punto, y que es incompleta cuando está muy diluida ó muy concentrada. La glucina experimenta en este caso cierta alteracion, porque se hace insoluble en frio en la potasa concentrada, y se disuelve en caliente. La tierra precipitada por la ebulicion, despues de bien lavada, no contiene potasa, y se halla en estado de hidrato. La glucina que no ha experimentado la calcinacion se disuelve en los carbonatos alcalinos, y con especialidad en el carbonato amónico. La glucina precipitada de la potasa cáustica por la ebulicion, así como la que ha experimentado la calcinacion, no se disuelven. Por el contrario, la tierra precipitada de la potasa por medio de la ebulicion, se disuelve fácilmente en los ácidos. Se ha propuesto sacar partido de la propiedad que posee la glucina de precipitarse en la disolucion de potasa hirviendo en las análisis cuantitativas; cuando se trata de separar esta tierra de la alumina, que no se precipita por la ebulicion; pero los ensayos hechos con este objeto han demostrado que se precipita un poco de alumina con la glucina, y que la primera retiene un poco de la última; de suerte que este método de separarlas no parece ser el mas exacto. La glucina se puede confundir con la alumina por su mucha solubilidad en la potasa cáustica; pero se diferencia de esta tierra: *a*, por su solubilidad en el carbonato amónico; *b*, en que no forma alumbre cuando se la pone en contacto con el ácido sulfúrico y la potasa: *c*, en que no se vuelve azul como la alumina cuando se la trata por la disolucion del cobalto; *d*, por la propiedad que tiene de precipitarse de una disolucion diluida é hirviendo de potasa cáustica. El fluoruro glucínico-potásico que se precipita en laminitas cristalinas de su disolucion caliente, es tambien un carácter que permite distinguir la glucina de otras tierras. La afinidad de la glucina para los ácidos, es mayor que la de la alumina, pero menor que la de la magnesia. Forma sales de sabor azucarado y astringente, al que es debida la palabra *glucina* (de γλυκύς dulce); pero la itria, el plomo y el cerio, producen tambien sales azucaradas; por cuya razon debia preferirse el nombre de *berita* que le dan los químicos alemanes.

La glucina está compuesta de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Glucinio	36,742.	1 2
Oxígeno	63,258.	1 3

Las opiniones se hallan divididas respecto al peso atómico y al número de átomos simples contenidos en la glucina. Según Awdejew, se compone de 1 átomo de cada elemento, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{G}}$ ó $\overset{\cdot\cdot}{\text{Be}}$, cuyo peso atómico es de 158,248. Considerándola de otro modo, lo que tengo por mas probable, está compuesta de 2 átomos de radical y 3 de oxígeno, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{G}}$ ó $\overset{\cdot\cdot}{\text{Be}}$, y su peso atómico es en este caso 474,248. Volveré á ocuparme de esto al esponer las razones en que se apoya la determinacion de los pesos atómicos de los cuerpos simples.

Existe tambien un *hidrato glucínico*, que se obtiene precipitando el cloruro glucínico por el amoniaco cáustico en esceso. Se presenta bajo la forma de un polvo blanco y voluminoso, que tiene mucha semejanza con el hidrato aluminico. Cuando se le deseca al aire libre atrae el ácido carbónico. Este hidrato contiene mucha agua: desecado á 100° está constituido, segun las esperiencias del conde Schaffgotsch, de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Glucinio	52,5	3 1
Agua	48,5	4 4

Su fórmula se espresa por $3\overset{\cdot\cdot}{\text{G}}+4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$, ó bien por $\overset{\cdot\cdot}{\text{G}}+4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. La primera fórmula es bastante singular; la segunda es mucho mas probable.

Sulfuro glucínico.

Se produce con desprendimiento de una luz viva cuando se ca-lienta el glucinio hasta el rojo en el vapor de azufre. Se presenta bajo la forma de una masa gris no fundida, dificilmente soluble en el agua sin produccion de gas sulfido hídrico. Ohtiénese por la via húmeda mezclando el cloruro glucínico neutro con un sulfhidrato alcalino: se desprende gas sulfido hídrico, y se deposita sulfuro de glucinio, bajo la forma de un precipitado blanco gelatinoso, que es probable contenga agua químicamente combinada. Los ácidos

le descomponen con facilidad, y con desprendimiento de gas sulfido hidrico. Constituye una sulfobase medianamente energética, que forma sulfosales solubles con casi todos los sulfidos. Aunque el hidrato glucínico solo no se descompone, cuando despues de haberle desleido en agua, se dirige una corriente de sulfido hidrico, se efectúa su descomposicion, si se le pone en contacto con un sulfido, tal como el sulfido de arsénico ó de molibdéno, y se obtiene disuelta una sulfosal de glucinio.

Fosfuro de glucinio.

Se obtiene calentando el glucinio hasta el rojo en el vapor de fósforo: el metal experimenta una viva combustion. El fosfuro se presenta de color gris y pulverulento, y cuando se le echa en el agua, se desprende gas fosfuro trihidrico espontáneamente inflamable.

No se conoce hasta ahora ninguna combinacion de glucinio con los demas metales.

11. DEL ITRIO.

Bajo este nombre se comprende, por lo menos, una mezcla de tres cuerpos metálicos que todavía no se han llegado á aislar con toda certeza. Los óxidos de estos cuerpos mezclados juntamente, se habian considerado hasta el dia como una sola tierra, conocida con el nombre de *itria*.

Esta fué descubierta en 1794, por Gadolin, en un mineral negro que se encuentra en una mina de feldespato, cerca de Itterbi, en Roslagen, en Suecia, de cuya localidad se deriva la palabra *itria*. Los mineralogistas han dado á este mineral el nombre de *gadolinita*, en memoria de Gadolin. Despues ha sido hallada en varios puntos de la Scandinavia; tales como Dalarna, Bornholm é Hitterøe, en Noruega.

Cuando Vauquelin, pasados algunos años, descubrió la glucina, creyeron muchos químicos que esta tierra era idéntica á la itria, hasta que Ekeberg demostró exactamente la diferencia en 1802, y consiguió separar de la itria de Gadolin, un 10 por ciento de su peso de glucina. En 1814, conseguí obtener el óxido cérico, en el cual Mosander ha encontrado, en 1841, una cantidad considerable de óxido lantánico. En 1842, Th. Scheerer, observó que la itria

tomaba un color amarillo, y que se la podia obtener incolora por medio de la reduccion; lo que denotaba la presencia de un cuerpo susceptible de sobreoxidarse. Scheerer creyó que este cuerpo podria ser el óxido de un metal nuevo, ó bien uno de los óxidos que acompañan al óxido cérico en el mineral llamado *cerita*. Mosander, á consecuencia de las investigaciones que emprendió en 1843 para separar de la itria un óxido de esta naturaleza, demostró que el cuerpo que tiene la propiedad de tomar el color amarillo en la itria, no es ninguno de los óxidos que se hallan en la cerita, y que la tierra puede ser separada, aunque de un modo incompleto, en un óxido amarillo y dos tierras incoloras. Segun esto, la tierra descubierta por Gadolin, era por lo menos una mezcla de seis cuerpos desconocidos en aquella época.

Se obtiene la itria, es decir, la mezcla de las tres tierras que acabamos de hacer mencion, sometiendo la gadolinita al procedimiento siguiente: Se pulveriza el mineral y hierve en el agua régia hasta que la parte insoluble resulte incolora: en seguida se evapora la disolucion hasta sequedad en un vaso de vidrio ó de porcelana, colocado en baño de maria: se trata el residuo por el agua, y por medio de un filtro se separa el ácido silícico coloreado de rojo por un poco de óxido férrico. Hecho esto, se vierte gota á gota una disolucion de oxalato amónico, hasta que deje de formarse precipitado. La solucion contiene glucina y óxido férrico, y el precipitado está compuesto de oxalato ítrico, de óxido cérico, y óxido lantánico mezclados con oxalato manganoso, é indicios de oxalato cálcico. Se destruye el ácido oxálico por la calcinacion, y la tierra que queda se disuelve en un poco de ácido clorohidrico. Se diluye la solucion asi obtenida, en cierta cantidad de una disolucion acuosa saturada de sulfato potásico, que produce por lo comun un precipitado blanco. Despues se sumerge una costra cristalina de sulfato potásico, la cual debe llegar hasta la superficie del liquido. Cuando no podemos disponer de una costra cristalina del volúmen que se necesita, se hace uso de otra mas pequeña, y se la suspende convenientemente en el liquido por medio de un alambre de platino, de modo que toque en la superficie. Por este medio se precipitan los sulfatos dobles de potasa, y de los óxidos cérico y lantánico, que aunque solubles en el agua pura, son enteramente insolubles en una solucion saturada de sulfato potásico. Para que la saturacion del liquido sea

completa, y lo esté durante la operación, es preciso que el sulfato potásico toque con la superficie del líquido. Se separa la solución de las sales dobles por medio de un filtro, las que pueden ser lavadas con una solución saturada de sulfato potásico. Se precipita el líquido filtrado, por un exceso de potasa cáustica ó por el oxalato potásico. En el primer caso se obtiene un hidrato gelatinoso difícil de lavar; en el segundo es pesado, y contiene una sal doble formada por el oxalato ítrico y oxalato potásico, que se lava con facilidad. Se calcina este precipitado, y se separa la potasa por medio de la loción. Resta que separar el óxido mangánico y la cal. Para esto se disuelve la tierra en el ácido nítrico; se evapora la disolución hasta sequedad y se funde la sal en baño de arena; en cuyo estado se la mantiene hasta la completa descomposición de la sal mangánica. Entonces se la trata con 4 ó 5 veces su volumen de agua, y queda una materia insoluble de color pardo oscuro que se separa por medio de un filtro. El líquido que pasa se halla exento de manganeso, pero el agua que sirve para lavar el residuo que queda en el filtro le contiene; por lo que no se la añade á la solución; pero se evapora este líquido para repetir con el producto la operación que acabamos de describir.

Se mezcla la disolución privada de manganeso con un ligero exceso de amoníaco cáustico exento de ácido carbónico; se agita bien el todo; se diluye en agua y filtra: el hidrato ítrico queda sobre el filtro, y en seguida se le lava bien. La cal queda disuelta en el líquido, y por la calcinación del hidrato lavado y desecado, se consigue la itria pura.

La itria que se obtiene por este medio, se presenta de un color amarillo pálido. La que resulta de la calcinación del oxalato ítrico tiene menos color; lo que es debido á que se halla mas dividida. Su peso específico, segun Ekeberg, es=4,842. Segun esto, la itria es mas pesada que la barita. Es muy soluble en los ácidos diluidos, especialmente cuando se aumenta algun tanto la temperatura. Cuando se la deja espuesta al aire libre por uno ó dos días, se disuelve con desprendimiento de ácido carbónico, que absorbe con lentitud de la atmósfera. Las disoluciones saturadas que forma con los ácidos, son incoloras, y tienen un sabor dulzaino. Entre las sales de itria, hay algunas que tienen un color rojo de amatista. La itria se distingue de las tierras que preceden, en que el ferrocianuro potá-

sico (sal lixivial de la sangre) la precipita de sus disoluciones. Cuando se trata la tierra calcinada por el agua, no se combina con este líquido: los álcalis cáusticos puestos en exceso la precipitan en estado de hidrato; en el caso contrario, el precipitado es una sal básica.

Se precipita el *hidrato* bajo la forma de una masa voluminosa semitransparente, que toma sobre el filtro un aspecto gelatinoso, y se lava con dificultad. Mientras se le lava y deseca, una parte considerable de él se combina con el ácido carbónico, y se disuelve en los ácidos con efervescencia. La potasa cáustica no disuelve el hidrato de itria ni en frío ni en caliente. Si contiene glucina, la potasa solo separa una parte. Por el contrario, es muy soluble en el carbonato amónico: pasadas algunas horas se precipitan de esta disolución unos cristallitos de una sal doble formada de carbonato amónico y carbonato ítrico, los cuales no se disuelven en un exceso de carbonato amónico. Si se hierve la disolución del hidrato de itria lavado, ó del carbonato de esta base, en el carbonato amónico, la tierra se separa completamente. Pero si se precipita una disolución de itria por un exceso de carbonato amónico, de modo que se redisuelva el precipitado, y se le hierve despues hasta separar el exceso de amoniaco, se precipita la tierra en un principio, pero en seguida espulsa el amoniaco y se disuelve en el líquido. El carbonato sódico disuelve el carbonato ítrico, pero pasados algunos dias, se precipita una sal doble en forma de unos granitos cristallinos, compuesta de carbonato sódico y carbonato ítrico.

La itria es una base salificable muy enérgica: si despues de calcinada se la mezcla con un poco de agua, se la coloca sobre papel de tornasol enrojido y se la deja secar, se observa cuando se para la tierra que el color azul se halla restablecido. El carbonato ítrico exige una temperatura muy elevada para perder completamente el ácido carbónico. Cuando se mezcla el hidrato ítrico con agua, y se hace llegar cloro gaseoso, se disuelve completamente sin colorearse. Si se mezcla íntimamente la itria con carbon puro, calcina la mezcla en un tubo de porcelana y se hace pasar por él una corriente de gas cloro desecado, se forma cloruro ítrico, con desprendimiento de óxido carbónico; pero no se sublima la menor porcion. Lo que se ha considerado como cloruro ítrico sublimado que debia formarse en estas circunstancias, no es otra cosa

que cloruro glucínico ; por consecuencia , el cuerpo reducido por el potasio del tal cloruro era glucinio.

La itria se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Radicales.	80,1	1
Oxigeno	19,9	1

Su peso atómico, = 502,514 ; pero este número no es exacto, en razon á que las tierras que hacen parte de la itria no han sido separadas cuantitativamente, ni se las ha analizado aisladas.

Voy á referir lo que hasta el presente sabemos de positivo respecto á los diferentes cuerpos con que se halla mezclada la itria. La afinidad de estos cuerpos para los ácidos varía en cada uno de ellos ; así es que cuando se disuelve la itria en el ácido nítrico y se precipita la disolucion poco á poco por el amoniaco cáustico, pero sin separar cada vez mas que $\frac{1}{10}$ ó $\frac{1}{12}$, estos precipitados tienen una composicion diferente. El primer precipitado toma, cuando se le calcina, un color amarillo oscuro : el segundo se asemeja , en cuanto al color , al primero , y los otros se diferencian cada vez mas. La misma relacion se observa respecto al color rojo que adquieren estos precipitados, que son unas sales básicas, durante la desecacion. A lo último se obtienen precipitados que no adquieren el color rojo por la desecacion, pero decrepitan como el hidrato aluminico, y dejan una tierra blanca. Disolviendo en el ácido nítrico los precipitados mas amarillos , y precipitando la disolucion en veces , se obtiene primero un precipitado que después de la calcinacion tiene al principio un color amarillo oscuro , y luego pálido. Por este medio se llega á descomponer la itria hasta cierto punto, pero nunca de un modo completo ; 1.º en una tierra de color amarillo oscuro, cuyo nitrato básico se vuelve amarillo por la desecacion ; 2.º en una tierra incolora, pero siempre mezclada con una cantidad considerable de la anterior, cuyo nitrato básico toma un color rojo por la desecacion , y 3.º en una tierra incolora que no forma sal básica, pero que se precipita en estado de hidrato , el cual por la calcinacion no varía de color , y es la base mas fuerte de todas ; esta es la que conservará el nombre de *itria*. Mosander ha propuesto los nombres de *erbina* ú *óxido érbico* para la tierra mas amarilla, y el de *erbio* para su radical, y para la otra intermedia el de *terbina* y el de *terbio* para

el radical. Estas denominaciones, del mismo modo que las de *itria* y de *itrio*, están formadas con las letras de la palabra *Itterbi*.

Para obtener los resultados que hemos indicado, es preciso que la disolucion no esté ni muy concentrada ni muy diluida, que el amoniaco se halle exento de ácido carbónico y diluido, y agitar por algun tiempo el precipitado con el líquido, á fin de que la porcion que no ha sido precipitada en un principio por la base mas poderosa, pueda disolverse. Las sales básicas que se precipitan al principio, son tan gelatinosas que no se las puede lavar con prontitud: para esto se disuelve en el líquido un poco de nitrato amónico; en este caso las sales se precipitan completamente, se reune el precipitado y se las puede lavar con facilidad. Si no se ha separado préviamente la glucina, se precipita primero esta base, la cual despues de la calcinacion deja una materia incolora.—Puedese ejecutar tambien estas precipitaciones parciales por medio del carbonato sódico. Obtiénense en este caso precipitados mas fáciles de lavar, pero á mi parecer los principios no se separan tan bien unos de otros como por el método anterior. Mosander ejecuta la precipitacion del modo siguiente: Se vierte gota á gota una solucion de bioxalato potásico en otra de una sal de itria acidulada con un poco de ácido sulfúrico; se sigue añadiendo precipitante, interim que el precipitado que se forma se redisuelve y se continúa hasta que este deja de redisolverse. Despues se abandona el líquido al reposo, y se le deja en este estado, interim se observa que el precipitado aumenta; se filtra y añade nueva porcion de bioxalato potásico, hasta que se produzca el mismo volumen de precipitado. Continuando esta operacion, y añadiendo siempre la misma cantidad de precipitante, despues de cada filtracion, se obtienen precipitados cristalinos de color rojizo, cuya intensidad disminuye mas y mas hasta aparecer incoloros: se observa que cuanto mas color tienen los precipitados, permanecen por mas tiempo en suspension en el líquido y se lavan con mas dificultad. Estos precipitados dejan por la calcinacion la tierra: el primero es de color amarillo oscuro, y los otros disminuyen de color cada vez mas, hasta que el producto de la calcinacion de los dos últimos es perfectamente blanco. Cuando en un orden inverso se agita la mezcla de estos oxalatos con 49 partes de agua acidulada con 1 de ácido sulfúrico, se disuelve primero la itria propriamente dicha: si se agita despues el residuo

con nueva porcion de ácido, se disuelve menos materia cada vez, y se observa que la porcion que queda sin disolver despues de cada tratamiento, adquiere por la calcinacion un color amarillo mas intenso. Separada de este modo la itria propiamente dicha, se lava el oxalato que queda por residuo, y se calcina: se trata el producto obtenido despues de la calcinacion por el ácido nítrico, y la solucion que resulta, que no debe estar muy ácida, se la mezcla con la cantidad necesaria de sulfato potásico para que se sature completamente. El óxido érbico amarillo, se precipita por este medio bajo la forma de una sal doble muy poco soluble en el líquido saturado de sulfato potásico, pero que se disuelve con facilidad en el agua pura; la sal doble de terbina y de sulfato potásico, es soluble en el líquido. La sal doble disuelta en el agua pura, tratada por la potasa cáustica, da un precipitado de óxido érbico, que se lava y calcina. Se puede precipitar el mismo óxido por medio de un oxalato, pero en este caso queda mezclado despues de la calcinacion con carbonato potásico, que se separa por medio de la locion.

Del mismo modo se precipita la terbina que queda disuelta en la disolucion salina.

La itria propiamente dicha, segun lo que hasta ahora nos ha enseñado la esperiencia, está caracterizada por las propiedades siguientes: Es incolora, y de un color blanco de leche despues que ha experimentado la calcinacion; se calienta fuertemente cuando se la pone en contacto con pequenas cantidades de los ácidos concentrados, en los que se disuelve con facilidad, pero con mas lentitud que cuando se hallan diluidos. Sus disoluciones neutras tienen primero un sabor dulce bien marcado, y despues astringente. La itria forma con el *ácido sulfúrico* una sal que produce unos cristalitos compactos, que no tienen color rojo de amatista. Esta sal conserva su agua de cristalización á la temperatura de $+80^{\circ}$; pero calentada á la llama de una lámpara de alcohol, la pierde y resulta de un color blanco lechoso. Con el *ácido nítrico* da una sal que por la evaporacion produce una masa siruposa, en la que por el enfriamiento se forman cristales laminosos; espuesta al aire atrae la humedad y se liquida. El *cloruro ítrico* es fijo: evaporando su solucion hasta que adquiera una consistencia siruposa, se forman cristales radiados, que espuestos al aire se delicuescen poco á poco.

No se ha podido obtener la terbina pura. Se conduce con los áci-

dos como la itria: sus sales tienen un sabor azucarado y astringente; pero en estado sólido se presentan de un color rojo de amatista, que sin embargo no es constante y parece depender, como en las sales de manganeso, de circunstancias secundarias. Su sulfato forma cristales mas voluminosos que el de itria, los cuales se efflorescen á $+50^{\circ}$ y adquieren un color blanco lechoso, pero no se reducen á polvo. Su nitrato adquiere casi siempre un color rojizo, durante la evaporacion, antes de principiar á depositarse. Los cristales radiados que forma tienen un color de rosa pronunciado, y no son delicuescentes.

El óxido érbico obtenido por la calcinacion del nitrato básico, ó del hidrato precipitado por la potasa, tiene un color amarillo oscuro: por la calcinacion del oxalato y del nitrato neutro resulta de un color mas bajo, porque en este caso se halla mas dividido. Calentado en una corriente de gas hidrógeno, da un poco de agua y queda incoloro. Sometido á una ligera calcinacion vuelve á tomar su primitivo color amarillo; pero aumenta tan poco de peso que pudiera considerársele como un óxido intermedio; en el cual, un átomo de óxido se halla combinado quizá con mas de un átomo de oxidulo. Las disoluciones que forma con los ácidos son incoloras. Se disuelve en el ácido clorohídrico sin desprendimiento sensible de cloro. Su sulfato es incoloro, de sabor azucarado y cristaliza como los sulfatos de las tierras precedentes; pero no se effloresce á $+80^{\circ}$, aun despues de pasada una semana. Su nitrato se asemeja tambien al de las tierras precedentes, mas su disolucion no se colora cuando se la concentra, y la sal que se obtiene en cristales radiados, por lo comun incolora, ofrece algunas veces un color rojizo y no es delicuescente.

La facilidad con que se effloresce el sulfato térbico, es un carácter distintivo tanto mas precioso, quanto que las demas propiedades de este cuerpo tienen una semejanza singular.

12. DEL ZIRCONIO.

En el estado actual de nuestros conocimientos, este cuerpo combustible se diferencia mucho de los metales propiamente dichos,

por sus caracteres exteriores. (1) Hé aquí el procedimiento para obtenerle.

Se pulveriza el fluoruro zircónico-potásico, se le calienta para privarle de toda humedad, y se le mezcla perfectamente en un tubo de hierro ó de vidrio con potasio fundido. Para esto se introduce el metal y la sal en el tubo, alternando por capas; se calienta suficientemente la mezcla para fundir el potasio y se interponen bien los dos cuerpos por medio de una varilla de hierro. Entonces se calienta el tubo á la llama de una lámpara de alcohol ó por medio de algunas ascuas, hasta que principie á enrojecerse. El potasio reemplaza el zirconio, y la masa se trasforma en zirconio y fluoruro-potásico. Cuando está fria, se la echa en agua; en cuyo caso se desprende un poco de gas, y se precipita un polvo negro, que es el zirconio, el cual se lava con cuidado. El zirconio en este estado se asemeja mucho al polvo de carbon. Su aspecto, despues de la desecacion, es térreo, y se le puede frotar con un cuerpo duro sin que adquiera el menor brillo. Es muy inflamable, y se quema casi con esplosion. Bajo este respecto, tiene la propiedad paradojal de quemarse y convertirse parcialmente en zircona, tanto en el gas hidrógeno, como en el vacío, cuando se le calienta suavemente. Este fenómeno es debido á que el zirconio se halla íntimamente unido con el hidrato zircónico, á espensas de cuya agua se oxida, al mismo tiempo que el desprendimiento repentino de hidrógeno produce una ligera esplosion. Este hidrato procede de que el potasio no descompone una parte de la sal sobre que se opera; de modo que la potasa que se forma con desprendimiento de gas hidrógeno, cuando se trata la materia por el agua, precipita hidrato zircónico. Lo mas conveniente para separar este hidrato, es no hacer uso del agua hirviendo para lavar la masa; echar el zirconio estando todavía húmedo en el ácido clorohídrico concentrado, diluido previamente en un peso de agua igual al suyo, y dejarle en digestion

(1) Cuando se fija la atencion en los caracteres exteriores del zirconio, parece se le debe colocar entre los metaloides, al lado del boro y el silicio. Pero como hay que tomar tambien en consideracion las propiedades del óxido, y que entre los de los metaloides no se encuentra uno solo que sea base salificable, he creido mas conveniente darle cabida en este lugar.

por espacio de seis á ocho horas, á una temperatura de $+ 40^{\circ}$. El ácido disuelve poco á poco el hidrato y apenas ataca el zirconio, si bien produce siempre un ligero desprendimiento de gas hidrógeno. Despues de separada la sal zircónica por la filtracion, se lava el zirconio; primero con una solucion de sal amoniaco, y despues, cuando se ha separado todo el cloruro zircónico, con alcohol. Cuando se hace uso del agua para lavarle, el liquido que pasa primero tiene un color parduzco, y despues negro y opaco; continuando la operacion se llega á un término en que solo queda sobre el filtro la cantidad precisa de zirconio para colorearle. El zirconio, en este caso, no se disuelve en el agua, únicamente se divide hasta un punto tal que puede atravesar los poros del papel. Cuando se deja el liquido en réposo se precipita poco á poco, especialmente si se le calienta; pero atraviesa tambien el papel, si se le lava con agua hirviendo. Añadiendo sal amoniaco al liquido negro que atraviesa el filtro, el zirconio se separa inmediatamente.

El zirconio privado de la sal amoniaco por el alcohol se presenta, despues de desecado, bajo la forma de un polvo negro, que adquiere cuando se le frota con el bruñidor un brillo semejante al del hierro, y que por una fuerte compresion forma laminitas brillantes parecidas á la plombagina. En este estado no conduce la electricidad, al menos una electricidad poco intensa, tal como la que se desenvuelve por el contacto. Si se le enrojece en el gas hidrógeno ó en el vacío no experimenta cambio alguno, y no se funde á la temperatura á que lo efectúa el vidrio. Cuando se le enrojece en el vacío, y despues de haberse enfriado el vaso se dá entrada al aire, se calienta, y si el vaso es ancho ó se saca el zirconio de él, se inflama y quema. Por el contrario si el vaso es un tubo, y despues de dar entrada al aire, se deja enfriar en él, no se inflama cuando se le saca del tubo. Este fenómeno parece ser de la misma naturaleza que el que tiene lugar cuando se espona al aire el carbon que se ha enrojecido en el vacío; es decir, que parece depende de la condensacion del aire en los cuerpos porosos.

El zirconio espuesto al aire libre se inflama á una temperatura inferior al calor rojo; se quema tranquilamente con produccion de una luz muy viva y se convierte en zircona blanca como la nieve. Cuando contiene hidrato zircónico, la combustion es instantánea y la materia se halla lanzada en todas direcciones. Mezclado con clo-

rato potásico se inflama por medio de una violenta percusion , pero se quema sin detonar. Con el clorato y nitrato potásicos fundidos no se quema sino á la temperatura del rojo naciente. Mezclado y calentado con el carbonato potásico, se quema á espensas del oxígeno del ácido carbónico con un débil desprendimiento de luz. Se inflama tambien con el borax fundido, pero la combustion se efectúa en este caso á espensas de su agua; lo mismo sucede cuando se le funde con los hidratos alcalinos.

El ácido sulfúrico y clorohidrico concentrados no atacan el zirconio á la temperatura ordinaria; aun á la de la ebulicion es débil la accion que ejercen sobre él, y en este caso se observa un desprendimiento ligero de gas hidrógeno. El ácido nítrico y el agua regia no parece ejercen sobre él una accion disolvente mucho mas pronunciada. Por el contrario, el ácido fluorhidrico disuelve el zirconio sin el auxilio del calor con desprendimiento de gas hidrógeno; este ácido mezclado con el ácido nítrico le disuelve con violencia. No experimenta alteracion cuando se le digiere ó hierva con las disoluciones acuosas de los álcalis cáusticos.

Admitimos que el zirconio, del mismo modo que el glucinio, el aluminio, etc., entra por dos átomos en las combinaciones que forma. Su átomo doble pesa 840,401, y se representa por Zr .

Hasta el presente solo conocemos un óxido de zirconio, que es la

Zircona.

Esta tierra fué descubierta en 1789 por Klaproth. La naturaleza la ofrece rara vez y en un pequeño número de combinaciones. Su nombre se deriva de *zircon*, cuyo mineral es un silicato zircónico, que se coloca entre las piedras preciosas cuando es trasparente; si tiene un color rojo oscuro, se le conoce con el nombre de *jacinto*. Los zircons se hallan bastante esparcidos en las montañas sieníticas de la costa del Sudeste de Noruega; los zircons cristalizados mas gruesos se hallan en Miask, en las inmediaciones de la Ilmensa al pie del Oura¹. los jacintos se encuentran en la arena volcánica de la Auvernia, en Francia, en Ceilan y en algunas otras localidades.

Para descomponer este mineral hay que fundirle con un álcali. Esto se consigue á un calor rojo moderado, pero es preciso hacer

uso del hidrato potásico ó sódico, y como éstos atacan los crisoles en que se ejecuta la fusion, se procede del modo siguiente: se pulverizan los zircons ó jacintos y se diluye el polvo en mucha agua para separar las partículas mas ténues; en seguida se le mezcla íntimamente con tres veces su peso de carbonato potásico, y se espone la materia en un crisol de platino á un calor rojo débil; luego se introducen sucesivamente en el crisol fragmentos de hidrato sódico, que se colocan en medio de la masa para que no toquen inmediatamente con las paredes del crisol: cuando el hidrato entra en fusion es absorbido por la sal porosa; por cuyo medio se evitan los sacudimientos que sin esta precaucion el agua del hidrato fundido produciria al desprenderse. Se tapa el crisol y se le espone por espacio de tres cuartos de hora al calor rojo blanco. Se disuelve la masa fundida en ácido clorohídrico diluido; se filtra el líquido; evapora casi hasta sequedad y trata la materia por el agua; se separa por medio de un filtro el ácido silícico que se ha hecho insoluble, y vierte amoniaco sobre el líquido filtrado; el cual precipita la zircona en estado de hidrato, que se lava despues, deseca y enrojece al fuego.

Segun Wöhler, basta el carbonato sódico para descomponer completamente los zircons reducidos á polvo impalpable, cuando se les espone á una temperatura elevada. Para 1 parte de polvo de zircons, se toman 4 de carbonato sódico anhidro: se introducen ambas sustancias perfectamente mezcladas en un crisol de platino, colocado dentro de otro de barro de igual forma, en cuyo fondo se pone un poco de magnesia, á fin de impedir el contacto de ambos crisoles, pues de lo contrario se deterioraria el de platino. Se tapan los crisoles dispuestos en esta forma, y se les espone á la accion del fuego, por espacio de media hora, en un horno de manga ordinario. Despues de enfriados se encuentra fundida la mezcla en el crisol de platino. Se trata la materia por el agua, que disuelve el carbonato y silicato sódicos: al mismo tiempo se separa un polvo cristalino pesado, que, segun Scheerer, es una combinacion de zircona y sosa. Se decanta el líquido alcalino, se lava despues varias veces esta combinacion, y se la trata por el ácido clorohídrico; en cuyo caso se descompone con desprendimiento de calor y resulta una materia perfectamente soluble en el agua que se vierte sobre ella. Esta disolucion, tratada por el amoniaco, da hidrato zircónico blanco y perfectamente puro.

El mismo Wöhler ha indicado otro método que consiste en mezclar con azúcar el polvo de los zircons obtenido por medio de la dilucion, en carbonizar la mezcla en un vaso tapado y calcinarla en una corriente de cloro seco. Se produce perclorido silícico que se desprende en estado gaseoso, y cloruro zircónico que se sublima y deposita en los puntos menos calientes del aparato; luego se le separa, disuelve y obtiene la zircona precipitándola de su disolucion por el amoniaco.

Quando en la preparacion de la zircona se hace uso de los jacintos de Ceilan, ó de Expailly, en Francia, que por lo comun se obtienen á poco coste, se enrojecen los cristales antes de pulverizarlos, y solo se destinan á este objeto aquellos á que el fuego ha hecho perder el color, y han quedado diáfanos, incoloros y sin manchas. La zircona que producen es pura, pero si se ha hecho uso de los zircons ó jacintos no elegidos, contiene mucho óxido férrico, del que hay que privarla; lo que se consigue por diferentes medios.

1.º Se disuelve el hidrato zircónico en el ácido tártrico y se vierte en la disolucion amoniaco en esceso, que no precipita nada. En seguida se añade sulfhidrato amónico que precipita el hierro en estado de sulfuro, que se deja se sedimente en un frasco tapado, el cual se coloca en un sitio cálido. Quando el líquido aparece claro se filtra, se evapora hasta sequedad, y calcina el residuo en un crisol abierto, hasta tanto que la materia, que es la zircona exenta de hierro, aparezca blanca. Hay que advertir que no debe lavarse el sulfuro de hierro, porque el agua de locion arrastra una pequeña cantidad.

2.º Se mezcla una disolucion acuosa de sulfato potásico perfectamente saturada á la temperatura de la ebullicion, con otra neutra de zircona, hasta que no se forme mas precipitado. La sal de potasa priva á la de zircona de una parte de su ácido, y pasa al estado de sobre-sulfato potásico, interin que se precipita una subsal zircónica exenta de hierro, que se lava bien con agua y digiere con una disolucion de hidrato potásico ó sódico para separar todo el ácido sulfúrico; despues se lava cuidadosamente el residuo y se le deseca. La disolucion en que se ha formado el precipitado por el sulfato potásico, contiene todavia un poco de zircona, que se puede precipitar por la potasa y someterla á un nuevo tratamiento.

3.º Se hierve el hidrato zircónico todavia húmedo con una solu-

cion de ácido oxálico, que disuelve el óxido férrico y deja un oxalato zircónico insoluble. Se calcina esta sal despues de haberla lavado, ó se la trata por la potasa cáustica para separar el ácido oxálico.

4.º Se evapora una solucion de cloruro zircónico con esceso de ácido clorohídrico hasta que pueda cristalizar. Se lavan los cristales cuidadosamente con ácido clorohídrico, que se apodera del hierro sin disolver mas que una cantidad insignificante de cloruro zircónico; se disuelve éste en agua, y precipita por el amoniaco cáustico.

5.º Finalmente, Berthier indicó el método siguiente, como seguro y fácil. Se precipita la disolucion de zircona que contiene hierro, por el amoniaco mezclado con una pequeña cantidad de sulfhidrato amónico, ó bien, se satura préviamente el líquido con gas sulfido hidrico, y precipita despues por el amoniaco. La precipitacion debe hacerse en un frasco, que mientras se deposita el precipitado ha de estar tapado. Cuando el líquido aparece claro se decantá. Es preciso que haya un esceso de sulfhidrato amónico, sin cuyo requisito no podemos tener certeza de que todo el hierro se haya precipitado en estado de sulfuro. El precipitado negro que queda en el frasco es una mezcla de sulfuro férrico y de zircona. Para separar estos dos cuerpos, se vierte en el frasco una disolucion acuosa de gas ácido sulfuroso, que disuelve inmediatamente el sulfuro férrico y deja la zircona, la cual se presenta de color blanco de nieve; despues se la echa sobre un filtro y lava. Cuando el líquido que se vierte sobre la mezcla de zircona y sulfuro férrico pierde completamente su olor, es preciso añadir mas; porque esta circunstancia demuestra que el ácido se ha saturado de óxido ferroso, y que puede haber aún sulfuro férrico en la zircona. El líquido separado por la filtracion contiene sulfato ferroso y una corta cantidad de sulfito zircónico. Cuando se le hierva se separa toda la zircona que se precipita exenta de hierro. Se conoce que la zircona no contiene hierro, cuando el sulfuro potásico ó el amónico no la ennegrecen.

La zircona pura y calcinada se presenta bajo la forma de un polvo blanco infusible; la cual al soplete da á la llama un brillo deslumbrante; es tan dura que raya el vidrio. Su peso específico es de 4,3. Segun Klaproth, esta tierra se aglomera cuando se la espone á una temperatura elevada: yo no he observado esto; sin duda este efecto es debido á la presencia de sustancias estrañas. La

zircona calcinada es insoluble en los ácidos á escepcion del ácido sulfúrico concentrado. El mejor medio para restablecer en ella la solubilidad consiste en reducirla á polvo fino; verter sobre este ácido sulfúrico diluido en su peso de agua, y digerir la mezcla en un crisol de platino hasta que el agua se evapore: se desaloja despues el exceso de ácido por el calor, pero sin elevar la temperatura hasta el rojo. Resulta sulfato zircónico poco soluble en el agua fria; pero que se disuelve muy bien en este líquido hirviendo.

La zircona está compuesta de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Zirconio.	73,69.	2
Oxígeno.	26,31.	3

Su peso atómico, = 1140,401; su fórmula, = $\ddot{\text{Zr}}$.

El *hidrato zircónico* precipitado de las disoluciones de zircona por el amoniaco cáustico, es una materia blanca, voluminosa, y semi-gelatinosa, que se disuelve inmediatamente en los ácidos, mientras que está húmeda, pero que despues de lavada con agua hirviendo ó desecada, solo lo hace con lentitud, aun en los ácidos concentrados. Se contrae mucho por la desecacion, y se vuelve semi-transparente. Si se la calienta hasta el rojo se observa cierta produccion de luz al tiempo que principia á enrojecerse, absolutamente como si la tierra se hubiese encendido y esperimentase una combustion instantánea. Háse creído por mucho tiempo que este fenómeno se producía al mismo tiempo que se desprendía el agua; pero esto no es así: el agua desaparece antes de que se observe la produccion de luz; es debido pues á que pasa á otra modificacion isomérica. La zircona despues de haber ofrecido este fenómeno es insoluble en los ácidos. La tierra que queda despues de la calcinacion del hidrato forma grumos que no son perfectamente blancos, y tienen un brillo nacarado.

El hidrato zircónico es algo soluble en el carbonato amónico, y la disolucion se efectúa con lentitud y dificultad. Es insoluble en los carbonatos de los álcalis fijos; pero si se precipita la disolucion de una sal zircónica por el carbonato potásico, y se añade un exceso de éste, se disuelve la zircona. Para hacer este experimento convie-

ne verter gota á gota la disolucion de zircona en la del carbonato y agitar el liquido sin intermision. Si se añade una cantidad de disolucion zircónica que contenga mas base que la que el carbonato puede disolver á medida que se precipita, la zircona que llega á depositarse se disuelve con suma lentitud. El bicarbonato alcalino disuelve mucha mas zircona que el carbonato. Cuando esta disolucion se halla saturada se enturbia por la ebulicion, y la zircona se precipita á medida que se desprende el ácido carbónico. La tierra que queda disuelta no se precipita por la ebulicion, pero se la puede separar echando sal amoniaco en el liquido, é hirviéndole de nuevo; porque el carbonato amónico, que es el disolvente, se volatiliza. El precipitado que se forma en este caso por la ebulicion es hidrato sin mezcla de carbonato. Cuando se calienta una disolucion saturada de carbonato amónico, se precipita la zircona en forma de gelatina, y en este caso no se disuelve aunque se la haga hervir por mucho tiempo con una sal amónica, que es lo contrario que hemos observado sucede en las mismas circunstancias con la glucina con la itria.

El hidrato zircónico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Zircona.	87,11.	2
Agua	12,89.	3

Peso atómico, = 2618,440 : fórmula, = $Zr^2 H^3$.

La zircona tiene bastante tendencia á formar sales básicas, de las cuales muchas se disuelven en el agua. Sus sales neutras tienen un sabor puramente astringente. Se distingue de las demas tierras propiamente dichas por la propiedad que tiene de precipitarse de una disolucion neutra por la adicion del sulfato potásico.

Sulfuro de zirconio.

Se obtiene calentando el zirconio con azufre en una atmósfera de hidrógeno ó en el vacío. La combinacion se efectúa con un débil desprendimiento de luz. El sulfuro de zirconio es pulverulento y de color de canela oscuro; no conduce la electricidad, y por medio del bruñidor ni se aglomera ni adquiere brillo. Es insoluble en los ácidos sulfurico, nítrico y clorohídrico. El agua régia le ataca lentamente á la temperatura de la ebulicion. El ácido fluorhidrico le

disuelve con facilidad con desprendimiento de gas sulfido hidrico. El hidrato potásico no le disuelve, pero cuando se funde una mezcla de estos dos cuerpos se obtiene sulfuro de potasio y zircona.

Carburo de zirconio.

Segun parece, se forma cuando se reduce una sal zircónica con potasio que contiene carbon. En este caso el zirconio tratado por el ácido clorohidrico espance el mismo olor que el hierro colado sometido á la accion de este ácido. Cuando se le calcina, da zircona de color gris, que retiene con tanta fuerza el carbon no quemado, que es difícil blanquearla por medio de la calcinacion.

13. DEL TORINIO.

Se encuentra este metal en estado de óxido, especialmente combinado con el ácido silícico, en Noruega, en la pequeña isla de Lövön próximo á Brevig, pequeña ciudad marítima. Al mineral que le contiene se le conoce con el nombre de *torita*: es negro, brillante y muy parecido á la obsidiana. Contiene 57 por ciento de torina, y ademas del ácido silícico, cal, magnesia, óxidos de hierro, de manganeso, de urano, de plomo, de estaño, un poco de álcali y agua. Este mineral fué descubierto en el otoño de 1828 por el clérigo Esmarck. Analizando este mineral hallé el nuevo metal, cuyo nombre se deriva del antiguo dios escandinavo *Thor*. Wöhler le ha encontrado despues en otro mineral, al que ha dado el nombre de *pirochlora*, que se encuentra con la *torita* tanto en Noruega como en los montes Ourals, cerca de Miask. Finalmente Kersten le ha encontrado en otro mineral de Miask llamado *monazita*.

Se obtiene el torinio por medio del cloruro torinico anhidro y el potasio, siguiendo exactamente el mismo procedimiento de que se hace uso para preparar el aluminio. Tambien se le puede obtener del fluoruro doble torinico y potásico por medio del potasio, pero la reduccion no es tan completa. Púedese ejecutar la operacion en un vaso de vidrio, á causa de que el calor que se produce no es muy considerable. Se echa la masa enfriada en agua, que separa la sal potásica, así como tambien el exceso de potasio y deja el torinio bajo la forma de un polvo pesado de color gris oscuro aplo- mado, el cual frotado con un cuerpo duro adquiere brillo metálico. En lo general se asemeja mucho á el aluminio, No se oxida

por la accion del agua fria ni caliente, pero cuando se le espone á un calor suave en contacto con el aire, se enciende á una temperatura bastante inferior al rojo, y se quema con un resplandor extraordinario ; durante la combustion presenta una llama brillante unida y muy voluminosa. El óxido blanco que se obtiene, que es la torina, no ofrece el menor indicio de fusion. La viva combustion, debida á lo muy dividido que se halla el metal, parece indica que ninguna porcion de este se funde antes de experimentarla á una temperatura tan elevada en la apariencia.

El torinio pulverulento tratado por los ácidos, se disuelve en un principio en pequeña cantidad con desprendimiento de gas hidrógeno, pero no tarda en suspenderse la accion. Despues resiste bastante á la facultad disolvente de los ácidos sulfúrico y nítrico acuosos ; de modo que se le puede digerir en estos ácidos sin que se disuelva en cantidad notable ; pero al cabo de cierto tiempo la disolucion es completa. Puédese emplear este medio, indicado ya al hablar de la estraccion del zirconio, para separar el hidrato de torina que puede hallarse mezclado con el polvo metálico, digiriendo la mezcla con el ácido sulfúrico diluido. El ácido clorohídrico, aun en frio, disuelve lentamente el torinio con desprendimiento de hidrógeno ; pero si se auxilia la accion por el calor le disuelve con rapidez. Por el contrario, el ácido fluorhídrico obra casi como el ácido sulfúrico. Los álcalis cáusticos no ejercen accion sobre él por la via húmeda.

El átomo del torinio pesa 744,900, y se representa por Th.

La *torina* parece ser el único óxido que forma el torinio. Para extraerla de la torita se digiere el mineral reducido á polvo con ácido clorohídrico ; se desprende cloro y la masa se halla enteramente convertida en una especie de jalea amarilla, que se deseca en baño de maría. Se trata por el agua el residuo salino, y se somete la disolucion filtrada á la accion de una corriente de gas sulfido hidrico, que precipita un poco de sulfuro de estaño y de sulfuro de plomo. Se filtra de nuevo el liquido ; se hierve, y despues de precipitar la tierra por el amoniaco cáustico, se la lava cuidadosamente. El precipitado es una mezcla de torina y de los óxidos de hierro, manganeso y urano. Se le disuelve, estando todavia húmedo, en ácido sulfúrico diluido, y evapora la disolucion hasta que queda una corta cantidad de liquido. Durante la evaporacion

se precipita una materia abundante, blanca, blanda y poco compacta, que es sulfato torínico neutro, que tiene la propiedad singular de ser casi insoluble en el agua caliente, y sobre todo en este líquido hirviendo; interin que en frío se disuelve en bastante cantidad en el espesado líquido. Se decantan las aguas madres que son ácidas; se vierte el sulfato sobre un filtro, y se le lava repetidas veces con agua hirviendo; despues se le deseca y calcina fuertemente, y queda la tierra perfectamente pura y blanca.—Las aguas madres ácidas y las de locion contienen todavia torina. Se concentra el líquido por medio de la evaporacion; se satura con carbonato potásico y se le mezcla con una disolucion saturada é hirviendo de sulfato potásico. Por el enfriamiento cristaliza un sulfato doble potásico y torínico insoluble en una disolucion saturada de sulfato potásico. Esta sal doble, despues de bien lavada con una disolucion de sulfato potásico, se la disuelve en agua caliente y precipita por el amoniaco. El precipitado, despues de haber experimentado la calcinacion, tiene un color amarillo, debido á un poco de óxido mangánico, que se puede separar por el medio citado mas arriba.—Unicamente calentando la torina hasta el rojo es como se la puede obtener perfectamente libre de toda combinacion.

La torina es blanca; la menor cantidad de óxido mangánico es suficiente para darla un viso amarillo. Su peso específico está representado por 9,402. Es, segun esto, la mas pesada de las tierras. El potasio no la descompone cuando se halla aislada, ni unida á los ácidos.

La torina se combina con el agua y forma un hidrato que se obtiene precipitando sus disoluciones salinas por un exceso de amoniaco cáustico. El hidrato torínico tiene un aspecto gelatinoso semejante al que ofrece el hidrato aluminico; se deposita pronto en el fondo de los vasos y se contrae mucho por la desecacion. Cuando se le deseca al aire atrae el ácido carbónico; razon por la que es preciso ejecutar esta operacion en el vacío sobre el ácido sulfúrico. Estando todavia húmedo, se disuelve en los ácidos con mas facilidad que cuando está desecado. Sus combinaciones, saturadas con los ácidos, tienen un sabor puramente astringente. Los álcalis cáusticos no disuelven el hidrato torínico; por el contrario los carbonatos alcalinos le disuelven con facilidad, y mas en frío que en caliente. Una disolucion de hidrato torínico saturada en frío en el

carbonato amónico, y calentada hasta 60° en un frasco bien tapado, se enturbia y deja precipitar gran parte del hidrato; el que se disuelve pasadas algunas horas despues del enfriamiento. El amoniaco no precipita la disolucion saturada de hidrato torínico en el carbonato amónico, como se observa en la zircona; por el contrario, se aumenta la facultad disolvente del carbonato.—La torina obtenida por la calcinacion del hidrato es muy dura y muy dificil de reducir á polvo.

La torina calcinada es insoluble en todos los ácidos á escepcion del sulfúrico. Para que se disuelva es preciso dejarla en digestion por mucho tiempo con ácido sulfúrico diluido, y separar despues el exceso de este ácido á un calor moderado; por cuyo medio se obtiene una masa salina soluble en el agua. Por la calcinacion con los álcalis cáusticos ó los carbonatos, no adquiere mas solubilidad en los ácidos, y el álcali puede ser separado por medio del agua; si en este caso se trata de lavar la tierra, atraviesa el filtro, y da al líquido un aspecto lechoso. Basta añadir sál amoniaco ó un ácido á el líquido para que se separe de nuevo la torina.

La torina no experimenta cambio alguno al soplete. El borax y el fosfato amónico-sódico la disuelven en pequeña cantidad durante la fusion, y cuando el glóbulo fundido y diáfano está saturado, se presenta despues de frio de color blanco de leche. Un glóbulo frio y trasparente no se vuelve opaco á la llama. La itria, la glucina y la zircona pierden su transparencia en las mismas circunstancias.

Hé aqui los caractéres por los cuales se distingue la torina de las demas tierras.

a. La propiedad singular que tiene su sulfato de precipitarse por la ebulicion, y la de redisolverse, aunque con lentitud, en el agua fria.

b. Se diferencia de la alumina y la glucina en que es insoluble en la potasa cáustica.

c. Se diferencia de la itria en que forma con el sulfato potásico una sal doble insoluble en un líquido saturado de sulfato potásico; la sal de itria se disuelve en este caso.

d. Finalmente, se diferencia de la zircona, en que las disoluciones de las sales torínicas neutras forman un abundante precipitado blanco por el cianuro ferroso-potásico; lo que no se observa con las sales zircónicas. El sulfato zircónico-potásico precipitado

es en gran parte insoluble en el agua pura, al paso que el sulfato doble torínico se disuelve completamente.

La torina cede, respecto á sus afinidades, á la mayor parte de las tierras. Por la via húmeda rivaliza con la zircona, pero por la seca, sus combinaciones se descomponen con mas facilidad que las de zircona; lo que parece depende de la accion singular que ejerce el calor sobre la torina, accion que disminuye su afinidad para los demas cuerpos. Probablemente este fenómeno es debido á una modificacion isomérica.

Admitimos que la torina está compuesta de 1 átomo de torinio y otro de oxígeno. Contiene:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Torinio.	88,165. 1
Oxígeno.	11,835. 1

Peso atómico, = 844,900; fórmula, = Th.

El hidrato está compuesto de 1 átomo de torina y otro de agua, = ThH , y contiene 11,75 por ciento de agua.

Sulfuro torínico.

Se obtiene calentando en vasos cerrados una mezcla de azufre y torinio. Tan luego como el azufre destila, el torinio se inflama y quema con viveza en el azufre gaseoso. El sulfuro torínico así obtenido, se presenta bajo la forma de un polvo amarillo oscuro, que por la frotacion con un cuerpo duro adquiere brillo; pero este brillo no es metálico. Calentado en una corriente de gas sulfido hídrico, no experimenta cambio alguno. Espuesto á la accion del fuego dentro de un tubo abierto por ambas estremidades, se desprende azufre; el torinio se quema con lentitud y se forma torina. Los ácidos sulfúrico, nítrico y clorohídrico apenas le atacan aun en caliente. En los primeros momentos se observa un desprendimiento sumamente ligero de gas sulfido hídrico, pero despues no experimenta cambio alguno. El agua régia, auxiliada por el calor, le disuelve completamente; la disolucion que resulta, contiene sulfato torínico.

Fosfuro torínico.

Quando se calienta el torinio en el fósforo gaseoso se combina

con este cuerpo con desprendimiento de luz y calórico. El compuesto que se forma tiene un color gris oscuro, y un brillo metálico análogo al de la plombagina; el agua no le altera, pero cuando se le calienta en contacto del aire, se quema y trasforma en fosfato.

SEGUNDA DIVISION.

METALES ELECTRONEGATIVOS QUE FORMAN DE PREFERENCIA ÁCIDOS.

1. DEL SELENIO.

Descubrí este cuerpo el año de 1817 del modo siguiente: Examinando, en union de Gottlieb Gahn, el método de que se hacia uso en otro tiempo en Gripsholm para preparar el ácido sulfúrico, hallamos en este ácido un sedimento, en parte rojo y en parte de un pardo claro, que al soplete producía un olor de rábano podrido, y dejaba un glóbulo de plomo. Este olor habia sido indicado por Klapproth como un carácter de la presencia del teluró. Gahn recordó entonces que habia percibido varias veces el olor del teluró próximo á los sitios en que se tostaba el mineral de cobre de Fahlun, del que se habia estraído el azufre empleado en la fabricacion del ácido. La curiosidad de hallar un metal tan raro en este sedimento pardo, me determinó á examinarle. Cuando me entregué á esta investigacion solo tuve por objeto separar el teluró, pero me fué imposible hallar este metal en la materia que examinaba.

Entonces hice reunir todo el depósito que se formó durante algunos meses, en la fabricacion del ácido sulfúrico con el azufre de Fahlun, y despues de tener á mi disposicion una cantidad considerable, le sometí á un exámen detallado, que me condujo á descubrir un cuerpo desconocido, cuyas propiedades se asemejan mucho á las del teluró. Esta analogía me determinó á darle el nombre de *selenio*, de la voz griega *σελήνη* que significa luna, por ser *tellus* el nombre de nuestro planeta.

El selenio parece se halla poco esparcido en la naturaleza. Se le encontraba en Suecia, combinado, tanto con la plata y cobre, como con el cobre solo, en la mina de cobre, abandonada en el día, de

Skrickerum en Smalandia; en Atwidaberg, y en Fahlun existe en pequeña cantidad en la galena cúbica. Se le ha hallado en Noruega y en Hungría en el teluro bismútico. Parece existe en Transilvania en algunos minerales de oro teluríferos. Finalmente Zinken le ha encontrado en Harz, en donde se halla con mas abundancia combinado con el plomo, cobre y mercurio; Stromeyer le ha hallado combinado con el azufre en los productos volcánicos de las islas de Lipari, y H. Rose en una especie de cinabrio de S. Onofre en Méjico. Existe algunas veces en el ácido sulfúrico.

Respecto al modo de obtener este metal, describiré el método que he seguido para separarle del depósito latericio que cubria el suelo de la cámara de plomo en la antigua fábrica de ácido sulfúrico de Gripshom, cuando se empleaba azufre de Fahlun. Este depósito contiene cierta cantidad de selenio, mezclado con mucho azufre, y por lo menos hasta siete metales, que son: el mercurio, cobre, estaño, zinc, arsénico, hierro y plomo. Por consecuencia la operacion de separar todos estos cuerpos es muy larga. Se principia por digerir el sedimento en agua régia por espacio de veinte y cuatro á cuarenta y ocho horas, con la cual se forma una papilla clara. Cuando la mezcla principia á desprender un olor á rábano podrido, es preciso añadir nueva porcion de agua régia. Despues de terminada la digestion, se observa que la masa ha perdido su color rojo, debido al selenio, y el azufre que no se ha disuelto tiene un color verdoso sucio. Entonces se añade agua, se filtra el líquido y se lava bien el azufre que se halla sobre el filtro. Se precipita el líquido filtrado por el gas sulfido hidrico, que separa el selenio acompañado de cobre, estaño, arsénico y mercurio. El zinc y el hierro permanecen disueltos, y el plomo se halla mezclado con el azufre en estado de sulfato plúmbico insoluble. El precipitado que resulta tiene un color amarillo sucio. Se redisuelve en agua régia concentrada, y se continúa tratando el azufre no disuelto por el agua régia, hasta que adquiera un color cetrino puro; se evapora el líquido hasta que se desprenda la mayor parte del ácido que contiene en exceso. El resultado de la evaporacion es una mezcla de sulfato cúprico, cloruro estánnico, cloruro mercúrico, un poco de ácido arsénico y mucho ácido selenioso. Se mezcla el líquido por pequeñas porciones con una solucion de potasa cáustica, que precipita los óxidos cúprico, estánnico y mercúrico. Se filtra el líquido alcalino y evapo-

ra hasta sequedad, y despues se enrojece el residuo en un crisol de platino, para separar hasta la menor cantidad de mercurio que pueda existir todavía. Entónces se pulveriza rápidamente la masa en un mortero caliente; se la mezcla con un peso igual al suyo ó un poco mas de sal amoniaco reducida á polvo fino; se introduce la mezcla en una retorta de vidrio y se la espone á un calor que se aumenta por grados. Se desprende amoniaeo y agua, que contienen en suspension un poco de selenio, por cuya causa se les recoge en un recipiente: cuando se aumenta el calor, se sublima el selenio y forma un ligero barniz negro ó pardo. Si se calienta la mezcla con lentitud, basta continuar la operacion hasta que se sublime una parte de la sal amoniaco, en cuyo caso se halla reducido todo el selenio.

La teoria de esta operacion está fundada en que entre las sales potásicas mezcladas con la sal amoniaco, solo hay una, que es el selenito, que se descomponga y convierta en selenito amónico, el cual á una temperatura elevada se descompone, y resulta que el hidrógeno del amoniaco se oxida á espensas del oxígeno del ácido selenioso, se reduce el selenio, y se desprende nitrógeno, que arrastra consigo una parte de este metal á una temperatura á la que no se volatiliza cuando se halla aislado.

Se vierte agua sobre la materia que queda en la retorta; se disuelven las sales, y queda el selenio. Se recoge este sobre un filtro, se le lava bien, se le deseaa y destila á una temperatura próxima al calor rojo en una retortita de vidrio.

El líquido amoniaeoal que pasa en la destilacion, contiene ordinariamente un poco de selenio. Puede existir tambien en la disolucion de las sales que quedan en la retorta. Se evapora el amoniaeo; se mezclan estos líquidos y se les calienta hasta que hiervan; en este caso se vierte poco á poco ácido sulfuroso acuoso, que reduce el selenio y le precipita en forma de copos negros.

Wöhler ha indicado despues un método mas sencillo y breve. Se mezcla el sedimento de selenio lavado y deseado con nitro y una mitad de la cantidad de este de carbonato potásico, y se echa por porciones en un crisol calentado hasta el rojo: el selenio y el azufre se oxidan y acidifican á espensas del ácido nítrico. Se disuelve en agua el residuo de la combustion; se filtra el líquido; trata por un exceso de ácido clorohídrico y evapora hasta que quede reducido

á un pequeño volúmen: en seguida se satura el líquido por el gas sulfuroso y calienta hasta la ebulicion. El ácido sulfuroso se transforma en ácido sulfúrico á espensas del ácido selénico, y el selenio precipitado en forma de copos rojos, se contrae durante la ebulicion, y adquiere un color gris oscuro: se continúa la operacion hasta que el ácido sulfuroso deja de producir precipitado.

— Puede extraerse el selenio del mismo modo, de los seleniuros metálicos naturales. Wöhler ha indicado, no obstante, otro método para tratar estos seleniuros: se reduce el mineral á polvo; se le trata por el ácido clorohídrico diluido para separar los carbonatos térreos, y despues se le lava y deseca. Hecho esto, se le mezcla con su peso de tártaro carbonizado (flujo negro); se introduce la mezcla en un crisol y se la cubre con una capa de polvo de carbon; se tapa el crisol y espone por espacio de una hora á un calor rojo moderado. Despues de enfriada la masa, se la pulveriza con prontitud, se la coloca sobre un filtro seco, se la trata con agua hirviendo privada de aire y se la mantiene cubierta con este líquido por medio de una botella de lavar, hasta que el líquido que atraviesa el filtro pasa sin color. En esta operacion, la potasa se reduce á potasio que se une al selenio, y se separan los metales (cobre, plomo, plata) con los cuales estaba combinado el selenio. El agua disuelve el seleniuro potásico, y forma una disolucion de color rojo pardo. El metal queda mezclado sobre el filtro con el exceso de carbon. Se vierte el líquido en cápsulas de poca profundidad, para que la superficie sea mayor y ofrezca al aire mas puntos de contacto: el potasio se oxida á espensas del aire, y transforma en potasa; el selenio se dirige á la superficie en la que forma una masa gris semejante á la plumbagina que se sumerge de tiempo en tiempo. Cuando el líquido aparece claro es prueba de que se ha separado el selenio. En seguida se le lava, deseca y destila en una retorta de vidrio colocada en baño de arena. Por lo comun, queda en la retorta un poco de seleniuro metálico que ha sido arrastrado por el líquido alcalino. El líquido incoloro de que se ha separado el selenio, puede contener un poco de selenito potásico; se separa el selenio saturando el álcali por el ácido sulfúrico diluido, y haciendō llegar gas sulfuroso al líquido que en seguida se somete á la ebulicion. Sin embargo, solo se obtiene por este medio una pequeña cantidad.

Hay un método muy sencillo para separar el selenio del sulfuro de selenio: consiste en disolver esta combinacion en la potasa cáustica, que no disuelve los seleniuros, si el sulfuro contiene otros metales. Se filtra la disolucion, y se la deja por algun tiempo en un vaso destapado. El potasio y el azufre se oxidan, y el selenio se precipita poco á poco bajo la forma de un polvo negro ó pardo oscuro. Cuando el líquido contiene mas azufre que el que se puede combinar con la potasa en estado de ácido hiposulfuroso, no se precipita á pesar de esto con el selenio, porque ínterin permanece alguna cantidad de este cuerpo en la disolucion, no existe en ella persulfuro de potasio: despues de haberse precipitado todo el selenio, es cuando se forma por la accion del aire, y únicamente despues que todo el potasio se ha convertido en persulfuro, se observa principia á precipitarse azufre. Si, por el contrario, la disolucion contiene un exceso de potasa, es preciso esperar á que se acidifique todo el azufre, y solo en este caso es cuando principia á precipitarse el selenio.

El selenio, respecto á sus propiedades químicas, es uno de los cuerpos mas importantes que conocemos, por cuya razon los químicos tienen sumo interés en adquirirle. En el dia se obtiene en grande para las necesidades del comercio, de los minerales de plata seleniferos, en la fábrica de fundicion Guillaume (Wilhelmshütte) en Harz, de donde se espande en el comercio bajo la forma de cilindros del grueso de un cañon de pluma y de la longitud de tres pulgadas.

El selenio metálico posee las propiedades siguientes:

Cuando se enfria despues de haberle destilado, su superficie aparece especular y tiene un color oscuro pardo rojizo con un brillo metálico parecido al de la hematites pulimentada. Su fractura es concoidea y vítrea, de color gris aplomado y con brillo metálico. Si despues de fundido se le enfria con lentitud, su superficie aparece granujenta, de color gris de plomo y no es especular. Su fractura presenta un grano fino, es mate, y la masa se asemeja perfectamente á un fragmento de cobalto metálico. La fusion, seguida de un enfriamiento rápido, le hace mudar de aspecto, y da al selenio los caracteres exteriores que he indicado primero. Este metal tiene poca tendencia á cristalizar. Cuando se deposita con lentitud en una disolucion de selenhidrato amónico, se forma en la superficie

del líquido una costra metálica delgada, cuya parte superior está unida y tiene un color gris claro de plomo, y la inferior gris oscuro con aspecto micáceo. Examinadas ambas superficies con un lente, presentan una testura cristalina, que en la primera es irregular y en la segunda, ó sea la inferior, se perciben bastante bien unas facetas brillantes cuadradas con ángulos rectos, que se asemejan á los lados de un cubo ó de un paralelepípedo. El selenio cristaliza tambien en medio del líquido sobre las paredes del vaso, á medida que se descompone la sal por la acción del aire, y se produce una cristalización dendrítica, formada de prismas terminados en punta, en los cuales no se puede determinar la forma.

El color de este cuerpo es muy variable. He dicho que cuando el selenio se enfría repentinamente, su superficie tiene un color que tira á pardo y que su fractura es gris. Precipitado en frío de una disolución diluida, ya sea por el zinc ó por el ácido sulfuroso, se presenta de color rojo de cinabrio. Si se hierve el precipitado rojo, toma un color negro, se aglomera y aumenta de densidad. Cuando se mezcla una disolución acuosa diluida de ácido selenioso con ácido sulfuroso ó sulfito amónico, en un frasco que se llena hasta la mitad, y se le espone á la luz del día, la superficie del líquido se cubre, por la acción reductriz del ácido sulfuroso, de una película delgada y brillante, que al cabo de algunos días adquiere un color amarillo de oro y un brillo metálico perfecto. Esta película, colocada sobre un papel ó sobre un vidrio, se asemeja al dorado que se obtiene cuando se aplica una hoja de oro falso sobre una superficie.

Cuando se reduce el selenio á polvo aparece de color rojo oscuro; tiene mucha tendencia á aglomerarse sobre algunos puntos; por la frotación con la mano del mortero adquiere pulimento y un color gris, como sucede cuando se pulveriza el antimonio y el bismuto. El selenio reducido á capas delgadas, es trasparente y tiene un hermoso color rojo oscuro de rubí. Se ablanda por el calor; á $+100^{\circ}$ aparece semifluido, y á algunos grados mas se funde completamente. Después de frío permanece blando por bastante tiempo, y en este estado se le puede estender en hilos largos, delgados y flexibles, del mismo modo que el lacre: con un hilo de estos aplastado se demuestra mejor que de ningun otro modo la transparencia del selenio. Mirados los hilos de selenio por reflexion, aparecen de color

gris con brillo metálico, y por refracción, transparentes y de color rojo de rubí. Si se vierte el selenio fundido sobre un cristal plano, del que, después de enfriado, se puede separar con facilidad, la superficie pulimentada que resulta posee, según las observaciones de Marx, la propiedad de reflejar y polarizar la luz con mucha más fuerza que el azufre; respecto á esta propiedad se aproxima al diamante.

Si se calienta el selenio, casi hasta el rojo, en un aparato destilatorio, hierva y se convierte en un gas de color amarillo, menos intenso que el del azufre gaseoso, pero más que el del cloro. Este gas se condensa en el cuello de la retorta en forma de unas gotas negras que se reúnen del mismo modo que cuando se destila el mercurio.

Cuando se calienta el selenio al aire libre, ó en vasos anchos, en los cuales su gas pueda enfriarse y condensarse por el aire que penetra en ellos, se fija bajo la forma de un polvo de color rojo de cinabrio, y constituye una masa análoga á la flor de azufre. Antes de depositarse aparece bajo la forma de un humo rojo, que no tiene olor sensible. El olor á rábano no se manifiesta sino cuando la temperatura es bastante elevada para oxidarse.

El selenio no es conductor del calórico. Cuando se le funde en un extremo, aproximándole á la llama de una bujía, se le puede tener con los dedos á algunas líneas de distancia. Su calórico específico, según Regnault, es $=0,0837$, y según de la Rive y F. Marcey, $=0,0834$. Tampoco es conductor de la electricidad; poniendo en contacto un pedazo de este cuerpo de una pulgada de largo y una línea de diámetro, con el conductor de una máquina eléctrica, obtuve chispas de la longitud de nueve líneas, siempre que aproximaba al conductor un escitador con bola de latón. El mismo pedazo de selenio no descargaba una botella de Leyden, sino con la producción de una especie de silbido prolongado, y cuando la carga era fuerte, la chispa eléctrica corría por la superficie del selenio y efectuaba la descarga. Sin embargo, cuando se ofrecía á la electricidad una vía más corta que la superficie del selenio la tomaba siempre, aun cuando la diferencia fuese pequeña. Según esto, la descarga eléctrica no se facilita por la trasmisión de la chispa eléctrica por la superficie del selenio, como sucede con el agua, el papel dorado y otras muchas sustancias. Frotando el selenio no he podido obtener señales perceptibles de electricidad para poderle colocar

198 COMBINACIONES DEL SELENIO CON EL OXÍGENO.

entre los cuerpos idioeléctricos. Sin embargo, según de Bonsdorff, aparece idioeléctrico cuando se le frota en un aire bien seco.

El selenio es blando y se le puede rayar con el cuchillo; se quiebra como el vidrio y reduce á polvo con facilidad.

He hallado que su peso específico varía entre 4,3 y 4,32. No obstante es difícil determinarle porque contiene con frecuencia ampollitas en su interior. El enfriamiento lento y la fractura granuda, no influyen en su densidad. Su peso específico, en estado de gas, calculado según el peso atómico es, $=5,46613$.

Según Magnus el selenio se disuelve en el ácido sulfúrico acuoso concentrado, al que comunica un hermoso color verde sin descomponerse este ni oxidarse aquel. El agua le precipita de esta disolución bajo la forma de un polvo rojo. Esta solubilidad explica cómo puede existir en el ácido sulfúrico del comercio. Cuando se prepara el ácido clorohídrico con ácido sulfúrico selenífero, se obtiene un ácido clorohídrico amarillento, que contiene selenio, el que se precipita poco á poco en forma de un polvo rojo, pero no en la totalidad. Según Fischer, la plata es un reactivo muy sensible para descubrir la presencia del selenio en esta disolución; porque la menor porción de él la ennegrece. El selenio se disuelve en el ácido nítrico, pero se oxida como veremos más adelante.

El átomo de selenio pesa 494,583, y se espresa por Se; en los casos en que entra en una combinación como cuerpo basígeno, se le designa por medio de una rayita colocada sobre el signo del radical; por ejemplo, seleniuro potásico, $=\overline{\text{K}}$.

COMBINACIONES DEL SELENIO CON EL OXÍGENO.

El selenio tiene poca afinidad para el oxígeno. Cuando se le calienta al aire sin estar en contacto con algún cuerpo en combustión se volatiliza sin oxidarse; pero cuando le tiene con la llama, comunica un hermoso color azul puro á los bordes de esta, y produce al volatilizarse un olor fuerte á rábano, que cuando es muy intenso se parece algún tanto al de la berza podrida. El principio que produce el olor es un óxido selénico gaseoso. Se puede inflamar el selenio en el oxígeno, y en este caso se forma ácido selenioso.

1.º *Oxido selénico.*

Cuando se calienta el selenio en un matraz lleno de aire atmosférico se oxida en parte sin ofrecer el fenómeno de la ignición, y el aire contenido en el matraz adquiere un olor fuerte á rábano. Si se agita este aire con un poco de agua, esta toma el olor del gas y adquiere la propiedad de enrojecer débilmente el papel de tornasol, y de dar un precipitado amarillo por el gas sulfido hidrico. Estas últimas propiedades son debidas á cierta cantidad de ácido selenioso que contiene; porque cuando se agita el mismo aire con nueva agua toma tambien el olor, pero no adquiere la propiedad de ennegrecer el papel de tornasol, ni la de formar precipitado por el gas sulfido hidrico. Por lo demas, el óxido selénico es muy poco soluble en el agua, y no la comunica su sabor. Cuando se disuelve el sulfuro de selenio en el agua régia, de tal modo que el ácido nítrico se descomponga antes de terminarse la disolucion, se desprende gas óxido selénico, y al mismo tiempo el ácido selenioso se reduce por el azufre: el liquido se vuelve completamente rojo y turbio, lo que es debido al selenio reducido, y el olor á rábano se manifiesta. Calentando una mezcla de ácido selenioso y de selenio, se obtiene tambien cierta cantidad de gas; pero se sublima casi todo sin experimentar cambio alguno. No he ensayado el hacer pasar la mezcla por un tubo enrojecido; por cuyo medio, probablemente la descomposicion seria mas completa.

Si se hace pasar el óxido selénico en estado de gas, al través de una disolucion de álcali cáustico, la comunica el olor de rábano, pero no le absorbe en mayor cantidad que el agua, y no altera los colores azules vegetales. Pertenece, segun esto, á la clase de los subóxidos.

2.º *Acido selenioso.*

Cuando se calienta el selenio en un recipiente lleno de gas oxígeno, se volatiliza sin inflamarse, y el gas oxígeno adquiere el olor de rábano, como sucede cuando se hace la esperiencia en el aire atmosférico. Pero si se calienta el selenio en una esfera de vidrio del diámetro de una pulgada, al través de la cual se hace pasar con lentitud una corriente de oxígeno, se inflama precisamente en el momento en que entra en ebullicion, y se quema con una llama poco

brillante, blanca en la base, pero verde azulada en los bordes y en el ápice; en este caso se forma ácido selenioso, que se sublima, y el selenio se quema sin dejar residuo. Sin embargo, el exceso de gas que se hace pasar á la escra, adquiere tambien en esta esperiencia el olor á rábano.

Si se vierte ácido nítrico sobre el selenio y se calienta la mezcla, se disuelve el metal con bastante prontitud; pero en frío ejercen poca acción uno sobre otro. El selenio se aglomera durante la disolución. Si se hace uso de selenio en polvo, y el líquido en que se le hierva está concentrado, se funde al terminarse la operación y forma una gota negra que el gas que se desprende hace permanecer en la superficie.

Cuando se deja enfriar con lentitud el líquido ácido saturado, se forman gruesos cristales prismáticos estriados longitudinalmente y semejantes á los del nítro, que son el ácido selenioso acuoso.

Si se disuelve el selenio en el agua régia se efectúa la disolución con mas rapidez, pero se obtiene el mismo ácido; por este medio no es posible conseguir un grado mayor de oxidación del selenio. El mismo resultado se obtiene cuando se mezcla el ácido selenioso con el ácido sulfúrico y el sobreóxido mangánico, pero se desprende oxígeno y se forma sulfato y selenito mangánicos. Si se evapora en una retorta la disolución ácida que contiene el ácido selenioso, el ácido nítrico y el cloro se desprende, y el ácido selenioso queda bajo la forma de una masa salina blanca, que se sublima si se continúa calentando el vaso. Esta masa no entra en fusión, tan solo se contrae un poco en los puntos mas inmediatos á el fuego; despues se convierte en gas. No he podido determinar la temperatura á que se efectúa esta volatilización; pero es á algunos grados menos que á la que destila el ácido sulfúrico; sin embargo, cuando se calienta una mezcla de ácido selenioso y ácido sulfúrico, este toma la forma de vapor antes de que el primero se haya sublimado completamente. El ácido selenioso, en estado de gas, tiene un color amarillo oscuro; mas bajo que el del selenio gaseoso, y no se puede distinguir del gas cloro por solo este carácter.

El gas ácido selenioso se condensa en las partes mas frias del aparato en largos prismas cuadriláteros, que en una retorta de bastante capacidad pueden adquirir la longitud de algunas pulgadas.

Si se mantiene la parte del aparato en que se condensa, á una temperatura bastante elevada, se forma una costra espesa medio fundida, y semi-transparente, que es el ácido selenioso anhidro.

En el momento de desmontar el aparato, el ácido selenioso tiene un brillo y aspecto particulares; pero si se le deja espuesto al aire libre, la superficie de los cristales se vuelve mate y se adhieren unos á otros, á pesar de que no se humedecen. Este efecto parece ser debido á que el ácido pasa á el estado acuoso, absorbiendo la humedad del aire, absolutamente como se observa en el ácido bórico fundido. Es difícil poder pesar este ácido con tal prontitud, que durante la operacion no atraiga de la atmósfera una cantidad de agua capaz de dar un resultado inexacto. Si se le calienta en seguida, el agua se desprende mucho antes de que principie á sublimarse el ácido. Este tiene un sabor ácido puro, y deja una sensacion urente en la lengua. Bajo la forma gaseosa ofrece el olor general y picante de los ácidos, sin poseer, bajo este respecto, ninguna propiedad que le distinga de los demas. Es muy soluble en el agua fria, y se disuelve casi en todas proporciones en este líquido hirviendo. Su disolucion saturada á la temperatura de la ebulicion, cristaliza en granitos por un enfriamiento rápido; pero si este se efectúa con lentitud, el ácido selenioso acuoso cristaliza en prismas estriados. Desechado lentamente ofrece una porcion de figuras estrelladas con radios convergentes.

El ácido selenioso se disuelve tambien en gran cantidad en el alcohol. Cuando se destila una disolucion alcohólica concentrada, se reduce un poco de selenio, y el producto tiene un olor etéreo perceptible, que es un medio entre el del éter sulfúrico y el del éter nítrico; sin embargo, el producto que he obtenido en mis experiencias contenia siempre tan poco éter, que saturándole con el cloruro cálcico no se separaba nada, y el ácido selenioso quedaba en la retorta en estado sólido. Si se mezcla la disolucion alcohólica de ácido selenioso con ácido sulfúrico, y se destila, pasa alcohol impregnado de una materia volátil que exhala un olor insoportable, y se reduce una cantidad considerable de selenio. El mal olor del producto de la destilacion me ha impedido examinarle. Probablemente es el resultado de una combinacion de selenio con un radical compuesto, tal como la etila ó la elaila. La cantidad de este producto varía en las diferentes operaciones.

El ácido selenioso se reduce con suma facilidad, tanto por la vía húmeda como por la vía seca. Si se mezcla una disolución de este ácido con el ácido clorohídrico, no experimenta alteración; ni hay producción de cloro. Cuando se introduce en la disolución un fragmento de zinc ó de hierro pulimentado, toma inmediatamente un color cobrizo, y el selenio se precipita poco á poco en forma de copos rojos, pardos, ó de un gris negruzco, según que la precipitación há lugar á una temperatura mas ó menos elevada. Si se mezcla el ácido selenioso líquido con el ácido sulfúrico, y se sumerge en el líquido un fragmento de zinc, la precipitación se efectúa con mucha lentitud, y el precipitado contiene un poco de azufre. Cuando existe arsénico en el líquido, el precipitado se forma con extraordinaria lentitud. El selenio que se precipita sobre el hierro deja ordinariamente cierta porción de seleniuro de hierro, cuando se le somete á la destilación. Según Fischer, la plata y todos los metales que la precipitan, precipitan también el selenio. Pero esto solo se observa con el ácido selenioso, mas no con el selénico.

El mejor medio de precipitar el selenio del ácido selenioso ó de los selenitos, consiste en verter un ácido en el líquido, y añadir en seguida sulfito amónico: el ácido sulfuroso que se produce, pasado cierto tiempo, principia á reducir el selenio. El líquido, en un principio, es claro, luego se vuelve amarillo, se enturbia, toma después un color rojo de cinabrio, y al cabo de doce horas deja precipitar copos rojos. No obstante, el selenio no se precipita totalmente á la temperatura ordinaria; razón por la que, para que la precipitación sea tan completa como es posible, es preciso hervir el líquido por espacio de media hora, y añadir de vez en cuando sulfito amónico. El precipitado que se forma durante la ebullición, tiene un color gris oscuro casi negro.

Si el líquido que se quiere precipitar por el ácido sulfuroso contiene ácido nítrico, se obtiene también un precipitado, pero la mayor parte queda disuelto hasta tanto que el ácido sulfuroso descompone el ácido nítrico. En tal caso, lo mejor es verter en el líquido ácido clorohídrico, y evaporarle con precaución, á fin de descomponer y volatilizar el ácido nítrico, y después de disolver la sal que resulta de la evaporación, se la puede tratar por el ácido sulfuroso.

He dicho que cuando se satura el ácido selenioso con la potasa,

se mezcla el selenito con sal amoniaco, y se calienta la mezcla, se forma selenito amónico, que se descompone por el calor, y deja el selenio. Sin embargo, en esta operacion se pierde siempre un poco de selenio que pasa al recipiente en estado de ácido con el líquido destilado, y ocurre algunas veces que la capa superior de la sal que queda en la retorta, contiene ácido selenioso no descompuesto; de modo que la disolucion de esta masa salina precipita por el ácido sulfuroso cuando se la hierve. He notado tambien, que siempre que se ejecuta esta operacion, se forma un gas selenífero que se descompone en el recipiente por el aire contenido en él, y que se deposita selenio, tanto en la superficie del líquido como en las paredes del vaso. Este gas probablemente es el selenido hidrico: la cantidad es siempre poco considerable. Si la sal que se quiere reducir por este medio contiene arsénico, se hallará combinada una corta cantidad de él con el selenio, y los gases que se desprendan durante la reduccion tendrán un olor aliáceo fuerte.

El ácido selenioso está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Selenio	71,21	1
Oxígeno.	28,79	2

Peso atómico, =694,583; fórmula, =SeO² ó Se. Su capacidad de saturacion es =14,395, ó $\frac{1}{2}$ de su oxígeno. El ácido hidratado está compuesto de 86,063 de ácido selenioso, y de 13,937 de agua =SeH.

El ácido selenioso es bastante enérgico. Quita el óxido argentino á el ácido nítrico, y el óxido plúmbico, tanto á el ácido nítrico como á la disolucion de cloruro plúmbico. Como es menos volátil que el ácido nítrico y clorohídrico, les separa de sus combinaciones con las bases fuertes; pero le desalojan á su vez los ácidos sulfúrico; fosfórico, arsénico y bórico, que son mas fijos que él. En general, al parecer se aproxima al ácido arsénico, y tal vez se le puede colocar un poco despues que este, respecto á sus afinidades.

3.º *Acido selénico.*

Este ácido fué descubierto por Mitscherlich en 1827. En mis investigaciones acerca del selenio no habia encontrado otro ácido que

el anterior, al que di el nombre de *ácido selénico*. Conviene advertir que todo lo que se conoce con el nombre de *ácido selénico* hasta 1827, es sin escepción ácido selenioso.

El ácido selénico solo se forma por la via seca, haciendo detonar el selenio ó un seleniuro, tal como el de plomo, ó el selenito potásico ó sódico con nitro. Es preciso tener el mayor cuidado de que el selenio que se emplea esté perfectamente exento de azufre; porque los ácidos selénico y sulfúrico, así como sus sales, no se podrían distinguir unas de otras. Se mezcla íntimamente una parte de selenio con tres de nitro, y se hace detonar la materia echándola sucesivamente por pequeñas porciones en un crisol caliente. La masa que resulta contiene seleniato potásico: se la disuelve y se trata el liquido por el nitrato plúmbico, hasta que no se forme más precipitado. Si el selenio contiene azufre, se le disuelve en el ácido nítrico, se diluye la disolucion en agua y precipita por el nitrato bórico, interin hay formacion de sulfato bórico; se le satura despues por el carbonato sódico ó potásico, se evapora y se separa por la filtracion el precipitado de carbonato bórico; se mezcla un poco de nitro, se evapora el liquido hasta sequedad y se calcina suavemente el residuo: el ácido selenioso se convierte por este medio en ácido selénico. Se redisuélve la sal, se la precipita por el nitrato plúmbico, y lava perfectamente el precipitado. Se puede transformar tambien el selenito potásico en seleniato, añadiendo á la disolucion una cantidad de potasa cáustica igual á la que contiene, y haciendo pasar por ella una corriente de cloro hasta la completa saturacion; se obtiene por este medio una mezcla de cloruro y de seleniato potásicos, que se precipita por una disolucion caliente de cloruro plúmbico. Se lava bien el seleniato plúmbico precipitado, se le deshe despues en agua y se hace pasar una corriente de gas sulfido hidrico al través de la mezcla. Se obtiene sulfuro plúmbico y ácido selénico, que queda disuelto en el liquido. Se filtra este y hierve para que se desprenda el exceso de gas sulfido hidrico; despues se concentra el ácido por la evaporacion. Cuando durante la ebulicion la temperatura del liquido se eleva á $+280^{\circ}$, ha adquirido el máximo de concentracion á que puede llegar sin descomponerse. Si se continuase evaporándole, la temperatura se elevaria hasta $+290^{\circ}$, y el ácido se trasformaria con rapidez en ácido selenioso, con desprendimiento de gas oxígeno.

El cloro trasforma en ácido selénico el selenio muy dividido, y el ácido selenioso; produciéndose al mismo tiempo ácido clorohídrico que no ejerce acción en frío sobre el ácido selénico. Pero cuando se hierve la mezcla disuelta se desprende cloro, y el ácido selénico pasa al estado de ácido selenioso.

El peso específico, en el máximun de concentración, es 2,60. Puede llegar hasta 2,625, pero en este caso contiene mucho ácido selenioso. El ácido selénico tiene la consistencia del ácido sulfúrico; es incoloro, aéreo y cáustico como él. Se calienta tanto como dicho ácido cuando se le diluye en agua; y atrae poco á poco la humedad del aire. No se le conoce en estado anhidro: cuando su peso específico es de 2,6, contiene próximamente 16 por ciento de agua; el ácido acuoso no debe contener mas que 12,4 por ciento. Disuelve el zinc y el hierro con desprendimiento de gas hidrógeno. Con el auxilio del calor, disuelve el cobre y aun el oro, en cuya operación se convierte parcialmente en ácido selenioso; pero no disuelve el platino. Calentado en unión con el ácido clorohídrico, se descompone, se produce cloro y ácido selenioso, y forma una especie de agua régia que disuelve el platino y el oro. Por el contrario no le descomponen el ácido sulfuroso ni el sulfido hídrico. Para precipitar el selenio por medio del ácido sulfuroso, es preciso principiar por hervirle con el ácido clorohídrico, hasta que no haya desprendimiento de cloro, y añadir despues el ácido sulfuroso.

El ácido selénico está compuesto de:

En cien partes.

En átomos.

Selenio	62,24	1
Oxígeno	37,76	3

Peso atómico, = 794,583; fórmula, = SeO_3 ó Se . Su capacidad de saturación es de 12,59; ó lo que es lo mismo la tercera parte de la cantidad de oxígeno que contiene. Este ácido cede un poco á el ácido sulfúrico, respecto á sus afinidades con las bases salificables; así que, el ácido sulfúrico puede descomponer en gran parte el seleniato bárico. Sus combinaciones con las bases se asemejan tanto á los sulfatos correspondientes por la forma cristalina, el color y caracteres exteriores, que no se les podría distinguir si los seleniatos no tuviesen la propiedad de detonar con el carbon calentado hasta el rojo, y de producir cloro cuando se les hierve con el áci-

do clorohídrico. Cuando el ácido selénico se halla mezclado con ácido sulfúrico, se consigue separarles saturándolos con potasa, mezclando la sal desecada con la sal amoniaco y calentando la materia; por cuyo medio, el amoniaco descompone el ácido selénico y queda el selenio.

Si se trata de separar cuantitativamente el selenio del azufre, se les acidifica, segun las circunstancias, por medio del nitro ó del cloro; se précipita despues la disolucion por el cloruro bárico, se lava bien el precipitado que se forma de sulfato y seleniato bárico; se calcina la mezcla, se la pesa, se la coloca en una esfera de vidrio y calienta á la llama de una lámpara de alcohol por medio de una corriente de hidrógeno (Lám. III, fig.^a 11), hasta que no se forme mas agua. El gas hidrógeno reduce el seleniato á seleniuro, con tal facilidad, que las mas veces parece que la masa se enciende en el gas hidrógeno; porque este gas se combina con el oxígeno de la sal y el sulfato bárico queda intacto. Luego se deja enfriar la masa sin interrumpir la corriente de gas hidrógeno: el seleniuro que resulta se disuelve fácilmente en el ácido clorohídrico diluido, al cual se le debe haber privado préviamente del aire atmosférico por medio de la ebulicion, y el sulfato bárico queda sin disolver. Comparando el peso de esta sal con el que tenia la mezcla antes de la reduccion, se encuentra el del seleniato.

Selenido hidrico.

(Acido selenhidrico.)

Cuando se funde selenio con potasio, y se vierte agua sobre la masa, se disuelve sin el menor desprendimiento de gas, y resulta un líquido de color rojo oscuro, que es el seleniuro potásico. Si se mezcla este líquido con ácido clorohídrico, se precipita cierta cantidad de selenio, y adquiere un olor semejante al del sulfido hidrico, pero no hace efervescencia sino cuando la disolucion está muy concentrada.

Si en vez de tratar el seleniuro potásico por el agua, se le rocía con ácido clorohídrico en un aparato destilatorio, se hincha la masa y toma un color rojo; se separa mucho selenio en copos ligeros, y desprende gas selenido hídrico. Se obtiene tambien este gas disolviendo el seleniuro ferroso en el ácido clorohídrico. El mejor método de prepararle para los esperimentos en pequeño, con-

siste en reducir el selenido fosfórico á polvo grosero, y digerirle con agua privada de aire en un aparatito apropósito para desprender gases, haciendo de modo que esté perfectamente lleno, para que no quede la menor porcion de aire. El fósforo se trasforma en este caso, á espensas del agua, en ácido fosfórico, y se desprende gas selenido hídrico. El agua que espulsa el gas al principio, del mismo modo que la cantidad de este que arrastra aquella, que no se les recoge, se les conduce á una disolucion de sulfato cúprico: se precipita inmediatamente seleniuro cúprico, que llena el doble objeto de impedir el que haya pérdida de selenio, y el que el operador aspire un gas tan nocivo. Si se recoge este gas en agua hervida, se satura completamente poco á poco, y si se le recibe en el baño hidrargíro-neumático se descompone, aunque con lentitud. Este gas es incoloro; mezclado con mucho aire, su olor es tan parecido al del sulfido hídrico, que es muy difícil distinguirlo; pero cuando se le respira en un estado mayor de concentracion, se advierte una diferencia en el olor; á decir verdad, en este caso no es ya olor, sino una sensacion urente y dolorosa que se experimenta en el órgano del olfato, semejante á la que producirian una porcion de agujas finas reunidas. Es muy peligroso respirar este gas; la membrana mucosa de las fosas nasales, aun cuando haya estado en contacto con una cantidad casi insignificante, se reseca, se inyecta la conjuntiva y enrojecen los ojos. Al manejar este gas, es preciso guardarse de respirar la menor porcion de él; porque produce en la traquiarteria y órganos de la respiracion, efectos tan violentos que pueden ser muy funestos. La primera sensacion que causa este gas en el órgano del olfato, es la de un olor muy semejante al del gas sulfido hídrico; pero al poco tiempo se observa en toda la estension de las fosas nasales una sensacion dolorosa de escozor y constriccion. Se parece esta sensacion á la que produce el gas fluorido silicico, pero es infinitamente mas viva. Los ojos se inyectan instantáneamente, y el olfato desaparece del todo. En el primer experimento que hice para apreciar el olor de este gas, á pesar de no haber aspirado por una de las ventanas de la nariz sino una burbuja del tamaño de un guisante, perdí completamente el olfato por algunas horas, de tal modo que podia aproximar á este órgano el amoniaco mas concentrado sin experimentar la menor sensacion. El olfato se restablece al cabo de cinco ó seis horas; pero queda

una coriza violenta é incómoda, que dura 14 dias. La causa de estos efectos tan duraderos, debe atribuirse á que el gas selenido hídrico se descompone con estraordinaria facilidad, en presencia del aire que se halla en contacto con la membrana mucosa de la nariz y de los órganos respiratorios: el selenio se precipita y se fija tan sólidamente como las materias colorantes sobre los tejidos, y los síntomas de coriza no ceden hasta tanto que la materia estraña que se ha fijado sobre la membrana mucosa se separa enteramente, lo que se efectúa con mucha lentitud.

El agua saturada de gas selenido hídrico es incolora; pero pasado algun tiempo se enturbia ligeramente, y toma un color rojizo; lo que parece proviene de que el aire contenido en el agua ha descompuesto cierta cantidad de gas selenido hídrico, y ha dejado el selenio en libertad. La solución acuosa saturada de selenido hídrico tiene un sabor hepático, enrojece el papel de tornasol, tñe la piel de un color pardo rojizo y deja una mancha que no desaparece lavándola. Espuesta al aire se enturbia poco á poco, alteracion que principia por la parte superior, adquiere un color rojo y deja precipitar selenio en forma de copos ligeros. El ácido nítrico no descompone el gas selenido hídrico, cuando se halla en pequeña cantidad, y en mis esperiencias el agua conservó la propiedad de precipitar las sales metálicas doce horas despues de haber añadido este ácido. El gas selenido hídrico no se desprende del agua con tanta facilidad como el sulfido hídrico; de ahí proviene el que la comuniqué un olor mucho menos fuerte que este último: en el agua que contiene la mitad de su volumen, solo se percibe un olor muy débil. No he determinado la solubilidad de este gas; pero por lo que antecede se deduce que disuelve mucho mas de él que de sulfido hídrico.

La disolución de gas selenido hídrico descompone todas las sales metálicas, sin exceptuar las de hierro y zinc, cuando sus disoluciones están neutras. Los precipitados, por lo general, son negros, ó de un pardo oscuro, y susceptibles de adquirir un brillo metálico cuando se les frota con la hematites pulimentada. Hay que exceptuar los de zinc, manganeso y cerio, que son de color de carne.

El gas selenido hídrico se descompone con mas facilidad que el sulfido hídrico por la acción reunida del agua y del aire. Cuando

se le pone en contacto con un cuerpo húmedo, es absorbido inmediatamente por el agua que este contiene, y pasados algunos instantes le tiñe de color rojo de cinabrio, oxidándose al mismo tiempo el hidrógeno. El selenio que se fija en estas circunstancias, penetra de tal modo los cuerpos porosos, sobre todo los de origen orgánico, que no se le puede separar por los medios mecánicos. El papel mojado se impregna de este color rojo; penetra algun tanto en la madera mojada, y aun he notado, que parte de un tubo de goma elástica de que me habia servido en un experimento, cuyo objeto era obtener el gas selenido hídrico, habia adquirido el color rojo en toda su masa.

El selenido hídrico se combina con los seleniuros metálicos; á saber: con el seleniuro potásico, amónico, etc. Damos á estas combinaciones la denominacion de *selenhidratos*. Las disoluciones acuosas de estas sales son incoloras; pero espuestas al aire se enrojecen, á causa de que se oxida el hidrógeno del selenido hídrico, y se forma un seleniuro metálico que contiene una cantidad doble de selenio; alteracion semejante en un todo á la que se observa en los sulfhidratos.

El selenido hídrico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Selenio.	97,56.	1
Hidrógeno.	2,44.	2

Peso atómico, =507,06; fórmula, =HSe, ó \bar{H} . El gas está formado de 1 volúmen de selenio y 2 de hidrógeno, condensados en 2, y su peso específico, segun el cálculo, está representado por 3,421.

SULFUROS DE SELENIO.

El selenio se combina con el azufre en todas proporciones. Una cantidad pequeña de azufre, tal como un 1 por ciento, le hace mas fusible y trasparente, y le da un color rojo. En tanto que la mezcla está caliente, la masa aparece negra, opaca y espesa; pero por el enfriamiento adquiere fluidez del mismo modo que el azufre, toma un color rojo oscuro y se vuelve trasparente; caractéres que conserva despues del enfriamiento. Cuando, por el contrario, se mezclan cien partes de azufre con una de selenio, ambos cuerpos se combinan perfectamente, y el azufre toma un color anaranjado

sucio. El azufre mezclado en corta cantidad con el sulfuro de selenio, no disminuye su transparencia despues del enfriamiento; si bien le da un color mas pálido; pero cuando es de alguna consideracion se vuelve opaco.

Sulfido selenioso.

Se obtiene fundiendo 1 átomo de selenio con 2 de azufre, ó haciendo atravesar una corriente de gas sulfido hidrico por una solucion de ácido selenioso. Durante la operacion se enturbia el líquido, y toma un hermoso color cetrino; el sulfuro de selenio se precipita con mucha lentitud. Si se añade un poco de ácido clorohídrico, se precipita el sulfuro con mas facilidad, y calentando la mezcla, el precipitado se reúne, y forma un cuerpo coherente, elástico y de color rojo de fuego. El sulfuro de selenio obtenido por este medio se funde con suma facilidad. A la temperatura á que hierve el agua se aglomeran las partículas de este compuesto; no obstante de que no llegan á fundirse; á algunos grados más, entra en fusion. Si se aumenta la temperatura hierve y destila, y despues de enfriado tiene un color rojo amarillento, es trasparente y se asemeja al oro pimente fundido.

El ácido nítrico ataca lentamente al sulfido selenioso; por el contrario, el agua régia le descompone con facilidad. El azufre que no se ha disuelto presenta en varios puntos manchas rojizas, y retiene por mucho tiempo el selenio, pero cuando se funde en el líquido ácido concentrado y toma despues del enfriamiento un color amarillo, se halla exento de selenio.

Los álcalis cáusticos fijos disuelven el sulfido selenioso; los sulfhidratos alcalinos no producen el mismo efecto sino por una prolongada ebulicion, y le descomponen parcialmente; asi es que queda selenio sin disolver. El sulfido selenioso tiene poca afinidad para las sulfobases. Las sulfobases alcalinas le descomponen, dejan el selenio en libertad, y pasan con el azufre á un grado mayor de sulfuracion; solo las sulfobases cuyos radicales no forman un grado mas elevado de sulfuracion, son las que pueden combinarse con él, y formar sulfoselenisales, cuando se descompone la oxiselenisal por el gas sulfido hidrico.

Cuando se calienta el sulfido selenioso á fuego desnudo y se le inflama, se percibe primero un olor á ácido sulfuroso, y despues

á rábano, que llega á predominar. Si la cantidad de oxígeno es pequeña, se desprende ácido sulfuroso, percibiéndose al mismo tiempo olor á rábano, y se sublima selenio.

El sulfido selenioso está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Selenio.	55,14.	1
Azufre.	44,86.	2

Peso atómico, = 896,913; fórmula, = SeS^2 ó Se .

Sulfido selénico.

Se obtiene fundiendo 1 átomo de selenio con 3 de azufre. Cuando está fundido es negro; se volatiliza con mas dificultad que el azufre, y se le puede destilar sin que se altere. Después de frio es perfectamente trasparente, y tiene un color rojo amarillento. Permanece por algun tiempo blando y elástico como el azufre S_7 , pero no es glutinoso como este. Cuando ha adquirido la forma sólida, se presenta opaco y de color rojo de ladrillo. Se disuelve sin dejar residuo en un esceso de álcali cáustico; si este último no se halla en esceso, queda selenio, y el álcali se convierte en polisulfuro.

Segun esto, los sulfoseleniatos no pueden ser preparados por la via húmeda. Todavía no se ha examinado si se les puede obtener mas estables por la via seca, y si los seleniatos pueden ser reducidos á sulfoseleniatos por el sulfido hídrico.

El sulfido selénico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Selenio.	45,04	1
Azufre.	54,96	3

Peso atómico, = 1098,078; fórmula, = SeS^3 ó Se .

SELENIUROS DE FÓSFORO.

El fósforo y el selenio se funden en todas proporciones, no porque estos cuerpos se combinen en cualquiera proporción, sino porque el compuesto que se produce es soluble en un esceso del primer cuerpo, y se funde con él.

El fósforo y el selenio pueden ser fundidos debajo del agua: el primero de estos cuerpos se cubre de polvo de selenio y se vuelve negro; pero se le puede separar mecánicamente, y hacer que el fósforo pierda este color, por el procedimiento que quedó descrito al hablar de este cuerpo. Cuando se combina el fósforo con el selenio, el fenómeno luminoso que se observa no es tan notable como el que se produce en las mismas circunstancias entre el primero de estos cuerpos y el azufre.

Cuando cae selenio sobre el fósforo fundido, se disuelve, y la disolución se precipita formando unas estrias de color rojo. El fósforo fundido puede disolver en todas proporciones el seleniuro de fósforo. Saturando el fósforo con selenio, se obtiene una combinación muy fusible, que después de fría, tiene un color oscuro que tira á pardo, y una fractura vidriosa, lisa y muy brillante. Fundiendo ambos elementos en proporciones atómicas, se obtiene el selenido fosforoso, y también el selenido fosfórico: este último, tiene el color un poco mas oscuro que el primero. Se les puede destilar sin que se alteren, y el producto que da el selenido fosfórico ofrece algunas veces una fractura cristalina. Estas combinaciones ni humean ni se oxidan como los compuestos de azufre correspondientes; ó al menos si experimentan este cambio es con mucha lentitud. En contacto con el agua, especialmente cuando se la calienta, producen gas selenido hidrico. Los selenidos de fósforo se combinan con los seleniuros metálicos, y forman selenisales análogas á las sulfosales: sin embargo, estas combinaciones no han sido hasta el dia objeto de investigaciones particulares. Los selenidos de fósforo se disuelven en los álcalis cáusticos, y se forma un fosfito ó un fosfato alcalino, y un compuesto de selenio con el radical del álcali, que se disuelve en el líquido; del cual en contacto con el aire se separa selenio que se reúne en la superficie. El seleniuro de fósforo es soluble en una lejía de potasa cáustica hirviendo; la disolución contiene fosfato y seleniuro potásicos. Si se espone al aire esta disolución, deja depositar selenio, del mismo modo que si solo existiese en ella seleniuro potásico.

CLORUROS DE SELENIO.

El selenio, del mismo modo que el azufre, se combina en varias proporciones con el cloro, pero á la verdad solo se conoce perfec-

tamente una de estas combinaciones, que es el *cloruro selenioso*. Cuando se pone selenio en una bola de vidrio, soplada en un tubo barométrico, y se hace pasar una corriente de cloro gaseoso, este es absorbido por el selenio, el cual se calienta, entra en fusion y se convierte en un líquido pardo. A medida que el cloro atraviesa el tubo, el líquido se transforma en una masa sólida y blanca que es el cloruro selenioso. Si se calienta esta masa, primero se contrae sin fundirse y despues se convierte en un gas amarillo, que se asemeja en un todo al gas ácido selenioso, y se condensa en la parte menos caliente del aparato, en forma de cristálitos muy ténues. Cuando por la accion continuada del calor aumenta la cantidad de los cristales y se calientan, se forma una masa blanca semifundida, que se hiende por el enfriamiento, y disuelve en el agua con desprendimiento de calor, y algunas veces con produccion de una ligera efervescencia: me ha parecido que en este caso se desprende un gas permanente, pero en tan pequeña cantidad que no me ha sido posible decir cuál sea su naturaleza. Su disolucion acuosa es transparente, incolora, inodora y muy ácida, y contiene ácido selenioso mezclado con ácido clorohídrico.

El cloruro selenioso está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Selenio.	35,842.	1
Cloro.	64,158.	4

Peso atómico, =1379,886; fórmula, = SeCl_2 . H. Rose ha observado que el cloruro selenioso se combina lentamente con el ácido sulfúrico anhidro, cuando se ponen en contacto ambos cuerpos en un vaso cerrado. El compuesto que resulta es líquido, y se separa del ácido sólido que no ha entrado en combinacion. Si se somete este ácido á la destilacion, pasa primero bajo la forma de vapores incoloros, y cuando se observa que estos toman un color rojo amarillento, se quita el recipiente y se reemplaza con otro. El producto que se halla en el recipiente es una materia espesa, incolora, siruposa, que no tarda en solidificarse, y adquiere un aspecto semejante al de la cera blanca. No se desprende ácido sulfuroso, pero si un poco de cloro. El producto de la destilacion atrae la humedad del aire, y exhala despues olor de ácido clorohídrico. Con el agua forma una disolucion diáfana, que contiene los ácidos clo-

rohídrico, selenioso y sulfúrico. Estos ácidos, segun H. Rose, se hallan en tales proporciones que se puede admitir una combinacion de 2 átomos de quinqueaci-clórido sulfúrico con 5 átomos de

aci-cloruro selénico, $=2(\text{S}\ddot{\text{Cl}}^3 + 5\ddot{\text{S}}) + 5(\text{Se}\ddot{\text{Cl}}^2 + \ddot{\text{Se}})$, que exigen la concurrencia de 10 átomos de cloruro selenioso y 12 de ácido sulfúrico, que contienen 11 átomos mas de oxígeno y 4 equivalentes de cloro que los que se supone en la fórmula, cuya inversion no se halla comprobada por la esperiencia. Tal vez esta combinacion

sea $\text{Se}\ddot{\text{Cl}}^2 + \ddot{\text{S}}$, análoga á los compuestos de ácido sulfúrico anhidro con otros cloridos, á los cuales no se les ha podido privar de un ligero exceso de ácido sulfúrico.

Esponiendo el selenio ó el cloruro selenioso á la accion del gas cloro no se forma *percloruro selenioso*. Sin embargo, es probable que este percloruro, así como el percloruro sulfuroso, exista en combinacion con otros cuerpos. Todavía no se ha examinado la accion que ejerce el gas cloro sobre el ácido selenioso anhidro; es probable se formé en tal caso un aci-clóridoselénico.

Cloruro selénico.

Si se añade selenio al cloruro de selenio seco, este se vuelve amarillo en los puntos que se hallan en contacto con el primero, y ayudando la accion por el calor, se combinan y forman un liquido amarillo oscuro, trasluciente, que aunque mucho menos volátil que la combinacion sólida, se le puede destilar. Echado en el agua, cae al fondo y permanece por algun tiempo en estado liquido, pero concluye por descomponerse en los ácidos selenioso y clorohídrico, que se disuelven en el agua, y en selenio que conserva la forma de la masa sumergida. Sin embargo, es difícil separar el ácido del selenio que queda, y me ha sucedido siempre, que despues de haber desleido y aun lavado este residuo en agua hirviendo, el filtro sobre que le habia secado se volvía frágil por la accion del ácido clorohídrico.

En un ensayo que hice con objeto de saturar el cloruro de selenio con selenio, hasta que, ayudado por el calor, no disolviese mas, observé que se podia combinar con tres veces mas selenio que el que contenia; lo que corresponde á la composicion siguiente:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Selenio.	69,085.	1
Cloro.	30,915.	2

Peso atómico, =1431,818; fórmula, =SeCl. Según esto tiene la misma composición que el cloruro sulfúrico.

Bromuro de selenio.

Se prepara echando selenio por pequeñas porciones en el bromo. La combinación se efectúa con violencia y desprendimiento de calor. La masa después de fría es sólida, de color anaranjado y soluble en el agua.

Ioduro de selenio.

Hasta el presente no ha sido examinado.

Fluoruro de selenio.

Según Knox¹, se obtiene calentando el fluoruro plúmbico en el vapor de selenio, que en este caso se distribuye entre el plomo y el flúor. El seleniuro plúmbico permanece fijo, y el fluoruro de selenio se sublima y forma cristales que pueden sublimarse de nuevo sin que se descompongan. El compuesto así obtenido se disuelve en el agua, cuya disolución contiene ácido fluorhídrico y ácido selenioso. Según esto, la composición del fluoruro selenioso puede expresarse por la fórmula SeFl². Se disuelve sin descomponerse en el ácido fluorhídrico concentrado.

Selenido carbónico.

El selenio no se combina con el carbon cuando se le hace pasar en estado gaseoso al través de un tubo de porcelana calentado hasta el rojo blanco, que contenga el último cuerpo. No obstante, ciertos fenómenos que se notan cuando se trata un compuesto de selenio y de cianuro potásico por el ácido clorohídrico diluido, me han conducido á creer que existe realmente un selenido carbónico, análogo al sulfido carbónico. Efectivamente, se obtiene un compuesto semejante al sulfido carbónico, cuando se

mezcla el cianuro ferroso-potásico con un exceso de selenio y se calienta la materia en una retorta. Una parte del selenio se une al cianuro potásico, y otra al hierro: el cianógeno se descompone á esta temperatura en nitrógeno que se desprende, y en selenido carbónico que pasa en la destilación. Este producto tiene el olor del sulfido carbónico, y es incoloro: hasta ahora no se han estudiado las demas propiedades.

En la combinacion que forma el selenio con el cianuro potásico se encuentra unido al cianógeno, con el que produce un cuerpo halógeno compuesto, enteramente análogo al rodan, en el cual el azufre se halla reemplazado por un número igual de átomos de selenio. A este compuesto formado de $C^2N^2Se^2$, no se le ha dado todavía nombre. Atendiendo á sus componentes pudiera llamársele *cianoselan*. Tanto á este cuerpo como á el rodan, no se les ha podido obtener aislados. Su combinacion con el potasio se asemeja al rodanuro potásico con el que es isomorfo. Tratando su disolucion por un ácido no se obtiene un compuesto análogo á el ácido rodanhídrico; pero se precipita sin desprendimiento de ácido cianhídrico, un polvo rojo que por su aspecto se asemeja á el selenio precipitado, y que segun todas las probabilidades corresponde por su composicion á el ácido xantanhídrico: finalmente su produccion es debida á la misma metamorfosis, por la cual el ácido rodanhídrico se transforma en ácido xantanhídrico. Sin embargo todo esto exige nuevas investigaciones. Sea de esto lo que quiera, es evidente que el selenio puede, en las mismas circunstancias que el azufre, hacer parte de un radical compuesto.

SELENIUROS METÁLICOS.

El selenio se combina como cuerpo electronegativo con los metales electropositivos respeto á él: en la mayor parte de los casos la combinacion va acompañada de un desprendimiento de luz semejante á el que produce el azufre, si bien menos intenso. Si este fenómeno no se observa constantemente, debe atribuirse, como sucede con el azufre, á que muchos metales, y frecuentemente aquellos que deberian producir mayor desprendimiento de luz, exigen para combinarse con él una temperatura tan elevada, que el selenio se volatiliza antes de que la mezcla haya adquirido el calor necesario

para que la union se efectúe instantáneamente: el hierro y el zinc se hallan en este caso.

Los seleniuos metálicos poseen próximamente los mismos caracteres físicos que los sulfuros. La mayor parte tienen el aspecto metálico; son mas fusibles que los metales que les constituyen, y cuando se les espone á fuego desnudo á una temperatura algun tanto elevada, el selenio se quema lentamente con una llama débil azulada, y desprende olor á rábano. El selenio es mas difícil de separar por la tostacion que el azufre, lo que depende de su menor combustibilidad. El ácido nítrico disuelve los seleniuos, aunque con mas lentitud que al selenio aislado. Algunos, tales como el de mercurio, se oxidan con mucha lentitud en contacto con este ácido.

Las combinaciones del selenio con los metales se efectúan evidentemente en proporciones fijas, y bajo este respecto, el selenio parece tiene la mayor analogía con el azufre. Así que el cobre se combina en dos proporciones con el selenio. Una de estas combinaciones se forma cuando se precipita el sulfato cúprico por el gas selenido hidrico, y la otra cuando se somete este precipitado á la destilacion para separar la mitad del selenio. El compuesto que queda en este último caso, se encuentra tambien en la naturaleza, como diré al hablar del cobre; se ve, segun esto, que el selenio se conduce con el cobre, en circunstancias iguales, como el azufre con este metal. El mejor método para obtener los diferentes grados de combinacion del selenio es sin duda el que consiste en precipitar las disoluciones metálicas por el gas selenido hidrico, ó calentar los selenitos ó seleniatos neutros en una corriente de gas hidrógeno. Se le puede obtener tambien mezclando los metales con una cantidad de selenio mayor que con la que pueden combinarse, y separar lesceso por medio de la destilacion.

Las combinaciones que forma el selenio con los metales electropositivos reciben el nombre de *seleniuos* ó *selenibases*, y las de los metales electronegativos, ó sean los ácidos, se les denomina *selenidos*. Estos últimos se unen á los primeros y forman una clase particular de sales llamada *selenisales*.

1.º *Seleniuos de potasio.*

Todavía no se ha preparado directamente el seleniuro potásico

que constituye la selenibase propiamente dicha, si bien este seleniuro se forma con suma facilidad, cuando se reduce el selenito ó el seleniato potásicos al calor rojo, por medio del carbon ó del hidrógeno. Las combinaciones producidas hasta el día son todas los grados superiores de seleniacion.

Quando se funde juntamente selenio y potasio, se combinan estos cuerpos con desprendimiento de luz y calor, y se sublima cierta porcion del compuesto. El seleniuro de potasio forma un régulo metálico de color gris de acero, que se separa fácilmente de las paredes del vaso y ofrece una fractura cristalina. Este régulo se disuelve en el agua sin desprendimiento de gas, y sin dejar residuo; la disolucion es diáfana, y tiene un color rojo oscuro bastante semejante al de la cerveza llamada *porter*. Los ácidos desprenden gas selenido hidrico, y se precipita selenio.

Si se mezcla el selenio con un exceso de potasio, la combinacion se efectúa con esplosion, y la materia se halla lanzada del vaso por el exceso de potasio que se desprende en estado gaseoso. El agua disuelve la combinacion con produccion de gas hidrógeno, y el líquido toma tambien un color que se aproxima al del vino tinto.

El selenio posee, como el azufre, la propiedad de unirse á los radicales de las bases fuertes, y producir especies particulares de hígados. Estos compuestos se parecen tanto, respecto al color y sabor, á los que forma el azufre con los mismos cuerpos, que si el color rojo ó pardo oscuro no estableciese una diferencia sensible, se les podria confundir con los sulfuros.

Quando se hierve el selenio pulverizado con una lejía concentrada de potasa cáustica, se disuelve poco á poco, y resulta un líquido de color pardo tan oscuro que parece opaco: este tiene un sabor enteramente hepático y semejante al del hígado de azufre, del que los ácidos precipitan el selenio. Al disolverse el selenio en la potasa, una parte de él reduce otra de potasa y pasa al estado de ácido selenioso; pero no se forma en estas circunstancias un ácido menos oxigenado, como cuando se opera con el azufre. El potasio reducido se une á otra porcion de selenio, y forma un seleniuro; todavia no se ha examinado en qué número de proporciones puede efectuarse la combinacion.

Quando se funde selenio con potasa cáustica en un vaso de vidrio, se combinan con facilidad, y el selenio no puede ser desalo-

jado al calor rojo. El compuesto tiene en la superficie un color pardo oscuro; pero es de color rojo de cinabrio en la parte que toca al vidrio. Está formado por una mezcla de selenito y seleniuro de potasio; en el cual dos partes de potasio se reducen, interin que la otra se halla en estado de selenito. El seleniuro de potasio es muy soluble en el agua, pero atrae lentamente la humedad atmosférica.

Calentando una mezcla de selenio y carbonato potásico, ambos reducidos á polvo, en un aparato apropiado para recoger los gases, se observa que se desprende ácido carbónico, produciéndose al mismo tiempo una mezcla de seleniuro y selenito potásicos, bajo la forma de una masa negra, ampollosa y porosa, que no se funde á la temperatura del rojo naciente; la cual sometida á la trituracion da despues de enfriada un polvo pardo. Rociada con una pequeña cantidad de agua, se disuelve, y comunica al líquido un color pardo oscuro parecido al de la cerveza. Si la cantidad de agua es mayor, se precipita una parte del selenio en forma de copos de color rojo de cinabrio; el líquido contiene un grado inferior de seleniuro de potasio y adquiere un color mas bajo. Si no se emplea selenio en exceso, el álcali no hace efervescencia con los ácidos, y si predomina el álcali, el selenio permanece en la disolucion cuando se añade agua.

Las combinaciones que forma el selenio con el sodio no han sido examinadas.

2.º *Seleniuro de amonio.*

El amoniaco cáustico no disuelve el selenio, tanto en estado de gas como cuando se halla disuelto en el agua; propiedad que hemos observado ya en el azufre. Pero cuando se destila una mezcla de sal amoniaco y de seleniuro de calcio, se condensa en el recipiente un líquido rojo que tiene un sabor hepático muy fuerte. En contacto con el agua no la enturbia; abandonado al aire libre, deja desprender amoniaco y se forma un precipitado de selenio de color gris oscuro aplomado. Cuando se espone este seleniuro al aire despues de haberle diluido en mucha agua, se enturbia pasado algun tiempo: mirado por refraccion, tiene un color amarillo y rojo pálido por reflexion. El selenio no se separa totalmente, sino al cabo de mucho tiempo.

Segun Bineau, se puede obtener el seleniuro de amonio con mas

facilidad, haciendo llegar lentamente gas selenido hídrico desecado á una campana colocada en el baño de mercurio que contenga amoniaco: se unen ambos gases, y en el exceso de amoniaco se forman unos cristales incoloros que cubren las paredes del vaso. Estos cristales son muy solubles en el agua, de cuya disolucion, en contacto con el aire, se separa el selenio, el cual se reúne en la superficie; del mismo modo que en iguales circunstancias se verificaria en una disolucion de seleniuro de potasio. 2 volúmenes de gas amoniaco condensan 1 de gas selenido hídrico, y se unen al hidrógeno de este último para formar amonio, que se combina con el selenio. Segun esto, el seleniuro de amonio se compone de 1 átomo de selenio y de 1 átomo doble ó 1 equivalente de amonio; cuya fórmula es: NH_4Se . Puede condensar todavía mayor cantidad de selenio y formar otros grados mas elevados de combinacion, que hasta el dia no han sido examinados.

3.º *Seleniuro de bario.*

Se obtiene calentando hasta el rojo en una retortita una mezcla íntima formada de selenito bórico desecado y $\frac{1}{5}$ de su peso de polvos de imprenta bien calcinados, y manteniendo la materia á la indicada temperatura hasta que cese el desprendimiento de gas. El color del producto se halla alterado por el exceso de carbon que se pone. Se disuelve en agua caliente, pero se altera como el sulfuro de bario. Cuando se reduce el selenito bórico al calor rojo por medio del gas hidrógeno, se obtiene hidrato bórico mezclado con un seleniuro de bario mas elevado, que se disuelve en el agua y la da un color rojo amarillento. Los ácidos precipitan el selenio, y hacen que se desprenda al mismo tiempo gas selenido hídrico.

4.º *Seleniuros de calcio.*

Cuando se calienta casi hasta el rojo naciente una mezcla de selenio y de cal viva pura, estos dos cuerpos se unen y forman una masa deprimida, negra ó de color pardo oscuro, que despues de enfriada es inodora, insípida é insoluble en el agua. Reducida á polvo, tiene un color pardo oscuro, y los ácidos dejan el selenio en forma de copos voluminosos de color rojo; lo que prueba que el selenio y la cal no se hallan en estado de mera mezcla. Esta masa

es el perseleniuro de calcio mezclado con selenito cálcico. Los ácidos no determinan desprendimiento de gas selenido hídrico; porque este se descompone en contacto con el ácido selenioso puesto en libertad.

Esta combinación, espuesta al calor rojo, abandona selenio y queda seleniuro cálcico de color pardo claro, que por la trituración se convierte en un polvo de color de carne; por lo demás es insoluble é insípido como el perseleniuro de calcio. Si se mezcla una disolución de cloruro cálcico con otra de seleniuro de potasio, se forma un precipitado de color de carne, que es el mismo compuesto.

He obtenido el perseleniuro de calcio cristalizado, descomponiendo poco á poco por medio del aire una disolución de cal en el ácido selenhídrico, colocada en un frasco imperfectamente tapado: el líquido se descoloró y el seleniuro de calcio se reunió en la superficie. Sobre las paredes del vaso se formaron unos cristallitos opacos de color pardo oscuro que, según me permitió examinarles su pequeñez, eran prismas cuadriláteros truncados oblicuamente en el ápice. Por lo general estaban agrupados de tres en tres, con una inclinación de 120° : algunos formaban estrellas de cuatro ó cinco radios; en el líquido existía todavía cal en disolución.

5.º *Seleniuro aluminico.*

Se obtiene fundiendo una mezcla de los metales que le constituyen, los cuales se combinan con desprendimiento de luz. El compuesto es negro y pulverulento, y por la frotación adquiere un brillo metálico oscuro. Espuesto al aire, espárce sin interrupción olor de selenido hídrico; y cuando se le pone en contacto con el agua, se desprende este gas con violencia.

6.º *Seleniuro glucínico.*

Se prepara del mismo modo que el anterior: la combinación se efectúa con producción de una luz muy viva. Se presenta bajo la forma de una masa fundida, quebradiza, de fractura gris y cristalina. Se disuelve en el agua en pequeña cantidad y sin descomponerse; pero la disolución se altera en contacto con el aire, y al po-

222 COMBINACIONES DEL SELENIO CON LOS CUERPOS GRASOS.

co tiempo se enturbia y se forma un precipitado rojo que es una mezcla de selenio y de glucina.

Las sales de *barita*, *estronciana*, *magnesia*, *alumina* y *otras tierras*, forman con el seleniuro de potasio precipitados de color de carne, de los cuales se separa selenio por medio de los ácidos. Los precipitados producidos por la barita y la estronciana retienen el selenio al calor rojo, al paso que los otros le abandonan.

Las selenibases solubles se descomponen estando espuestas al aire. El metal electropositivo se oxida y convierte en álcali ó en tierra; el álcali queda puro en el liquido ó parcialmente carbonatado, y el selenio se separa. Si se abandona la disolucion al reposo, se cubre de una película de selenio, gris y brillante, que en su parte inferior tiene un aspecto cristalino. Al mismo tiempo se forma una pequeña cantidad de selenito. En los vasos altos y estrechos, el selenio se reúne en la parte superior, y forma dendritas en el lado que está frente á la luz.

COMBINACIONES DEL SELENIO CON LOS CUERPOS GRASOS.

El selenio participa tambien de la propiedad que tiene el azufre de disolverse en la cera derretida y en los aceites grasos; es insoluble en los aceites volátiles. La disolucion de selenio en el aceite comun, es amarilla mirada por refraccion, y roja pálida y como turbia por reflexion. A la temperatura ordinaria de la atmósfera tiene una consistencia de unguento; al solidificarse, pierde su color, pero le vuelve á adquirir cuando se la funde. El selenio se disuelve sin descomponer la menor porcion de aceite, y la combinacion carece de olor hepático.

La existencia de un cuerpo tan inmediato al límite que separa los cuerpos metálicos de los no metálicos, es sin contradiccion un fenómeno muy notable. Este cuerpo, dotado de muchas de las propiedades que se consideran como caractéres propios de los metales, tales como el brillo, carece de otras muchas; por ejemplo, de la facultad de conducir el calórico y la electricidad. Verdaderamente, como no existe un límite bien marcado entre las propiedades quimicas de estas dos clases de cuerpos, debemos esperar el que desaparezca el que les separa por sus caractéres fisicos. Hemos visto que de todos los cuerpos el selenio es el que más se parece al azufre y des-

pues al teluro; de suerte que por sus propiedades se le debe colocar precisamente entre estos dos cuerpos.

Las propiedades son, según esto, las que deben decidir en qué clase de cuerpos conviene colocar el selenio, y si se le debe comprender entre los metales ó entre los cuerpos simples combustibles ó sean los metaloides, al lado del azufre y del fósforo. Es indiferente colocarle en una ú otra clase, puesto que el límite no se halla bien marcado y que participa de tal modo de las propiedades de una y otra, que se le puede comprender con tanta razón en la primera como en la segunda. Las propiedades principales por las cuales se caracterizaban en otro tiempo los metales, eran el brillo y el peso específico. A este último no se le puede considerar como carácter distintivo, desde que conocemos metales que sobrenadan en el agua. Solo nos resta el brillo, y creo que si el azufre, el fósforo y el carbono estuviesen dotados de él, les colocaríamos sin vacilar entre los metales electronegativos. El selenio tiene el brillo en alto grado, y por lo general, el aspecto metálico: creo conviene colocarle entre los metales electronegativos, en los cuales establece el tránsito del azufre y el fósforo á el arsénico, y da por lo tanto principio á la série.

2.º DEL TELURO.

(*Tellurium,*)

El teluro es uno de los metales que menos abundan en la naturaleza. Se le ha hallado primeramente en algunas minas de oro de la Transilvania, combinado con el oro y la plata, y también á veces con el cobre y el plomo; se le ha encontrado igualmente, si bien rara vez, en estado nativo. Se han descubierto indicios en otros países, por ejemplo, en la Noruega, unido al bismuto y selenio, y según se ha dicho, en el Connecticut, en América; pero las minas de Transilvania deben considerarse casi como el único criadero. Se le ha hallado recientemente, y en abundancia, en Schemnitz, en Hungría, combinado con el bismuto y en la mina de plata Sadovinski, en el Altaï, unido á la plata y al plomo.

El teluro fué descubierto en 1782 por Muller de Reichenstein, quien desconfiando de sí mismo, envió un pedacito del nuevo metal á Bergman, para que decidiese si era antimonio ú otro cuerpo. Bergman halló que no era antimonio, pero siendo muy corta la cantidad

del nuevo metal de que podía disponer, le fué imposible determinar sus propiedades. Este trabajo no fué repetido hasta pasados diez y seis años por Klaproth, estando examinando estas minas; el cual dió á conocer los caractéres del nuevo metal, al que denominó *teluro*.

El teluro nativo que, segun Klaproth, está compuesto de 92,50 por ciento de teluro, 0,25 de oro y 7,25 de hierro, es muy raro, y por lo tanto de difícil adquisicion para estraer de él el teluro. En los demas minerales de teluro, este metal se halla combinado con el oro, la plata, el plomo, el bismuto, el antimonio y con un poco de cobre y de selenio. Segun la composicion de estos productos naturales, se han empleado diferentes medios para obtener el teluro.

Los minerales de Nagyag, en Transilvania, que contienen el telururo de oro, combinado con el telururo de plomo y de plata, los sulfuros de plata, de antimonio, de plomo, etc., son de los que se estraen con mas dificultad el metal puro. Entre estos minerales, el llamado hojoso (*Blaetterertz*), es el que podemos proporcionarnos en mayor cantidad; contiene una mezcla ó combinacion química de sulfuro de plomo y de antimonio con el telururo de oro, que constituye un 20 por ciento de la masa, en la que el teluro se encuentra en la proporcion de un 13 por ciento. Se pulveriza finamente el mineral, y se hierve con ácido clorohídrico, interin se observa que se desprende gas sulfido hidrico: el ácido clorohídrico disuelve el sulfuro de plomo y el de antimonio, y deja por residuo el telururo de oro. Se le trata repetidas veces en frio con ácido clorohídrico hasta tanto que no disuelva mas; se le lava despues con agua acidulada, y por último con agua destilada é hirviendo. Se trata el residuo con ácido nítrico, el cual disuelve el teluro, y deja el oro. Se evapora la disolucion hasta sequedad, y se disuelve el residuo en el ácido clorohídrico, con objeto de precipitar el teluro por medio del ácido sulfuroso, del modo que diré despues detalladamente. Berthier, á quien se debe este método, ha propuesto todavía otro, que debe preferirse con especialidad cuando el mineral es argentífero. Se pulveriza el mineral, se le mezcla muy bien con 8 á 9 veces su peso de nitro, y 20 de carbonato sódico anhidro, y se funde la materia en un crisol de Hesse. Cuando la masa está fundida se vierte en una vasija de hierro, se reduce á polvo, se la mezcla nuevamente con 1 parte de mineral y 8 á 9 de nitro,

y se la vuelve á fundir y verter. Se pulveriza la masa que resulta, y despues de mezclarla todavía con 1 parte de mineral y 9 de nitro, se la funde á un calor bastante fuerte y se la deja enfriar en el crisol. La repeticion de estas operaciones tiene por objeto impedir el que la deflagracion sea demasiado viva, pues de lo contrario pudiera haber alguna pérdida.—Se rompe despues el crisol, y se halla en el fondo un boton compuesto [de oro, plata, plomo y antimonio, el cual contiene poco ó nada de teluro. La masa salina que cubre este boton es una mezcla de telurato, sulfato y antimoniato potásicos, y antimoniato plúmbico, el cual queda sin disolver cuando se la trata por el agua. Se separa el teluro de esta disolucion, sobresaturándola con ácido sulfúrico ó clorohídrico, filtrando el líquido, á fin de separar la sílice que pudiera haberse depositado, y precipitando el teluro por medio de una lámina de hierro. Si la disolucion contiene bastante ácido libre, se favorece la precipitacion por el calor, y si el hierro que se emplea es puro, se obtiene, segun Berthier, teluro completamente exento de hierro. Podemos convencernos de que el líquido no contiene mas teluro, ensayando una corta cantidad de la disolucion, por medio del sulfido hídrico, con cuyo reactivo no se colora en pardo.

El telururo bismútico de Schemnitz es el mineral de que se obtiene con mas facilidad el teluro perfectamente puro. Para esto se pulveriza el mineral, y se le priva de la ganga por medio del lavado. Se le mezcla despues con un peso igual al suyo de carbonato sódico ó potásico, y se forma con aceite una masa consistente, que se introduce en un crisol y tapa bien; debe principiarse por calentar la masa con mucha suavidad. Mientras que se observa que el gas producido por la descomposicion del aceite se quema entre el crisol y la tapadera, no se aumenta el fuego; pues de lo contrario podria salirse la masa, y por consiguiente habria una pérdida. Cuando el gas cesa de quemarse, se calienta la materia hasta el rojo blanco completo, y en seguida se deja enfriar el crisol, pero sin quitar la tapadera, á fin de que la materia no tenga contacto con el aire. Se pulveriza la masa; se la coloca despues sobre un filtro seco, y se la rocía con agua hervida que ha de haberse enfriado en un frasco tapado. Despues es necesario que el filtro esté siempre lleno de agua hervida; lo mejor es emplear con este objeto un frasco de locion (*véase* la descripcion de esta vasija en el último volú-

men), y se continúan las lociones hasta que pase el líquido incoloro. En esta operacion, el potasio reducido por el carbon separa el teluro del bismuto, y forma un telururo potásico. Por medio de las lociones, el telururo potásico se disuelve, produciendo un liquido de color rojo de vino; y el bismuto queda sobre el filtro, mezclado con el carbon procedente del aceite. El bismuto se halla privado de tal modo de teluro, que no merece la pena someterle á otro tratamiento. La influencia del aire ocasiona la precipitacion de una corta cantidad de teluro, la cual es casi insignificante para que tengamos que recurrir al frasco de locion. El líquido filtrado se descompone insensiblemente en la superficie; el potasio se oxida y convierte en potasa, y el teluro se separa. Estos fenómenos se efectúan sin que una porcion del teluro se oxide; lo contrario que sucede con el azufre y el selenio. Se puede acelerar la precipitacion del teluro haciendo pasar una corriente de aire por el líquido, lo que se ejecuta fácilmente por medio del fuelle de la lámpara de esmaltar; en cuyo caso se termina la precipitacion en el espacio de media hora. Si no se recurre á este medio, se necesitan de 24 á 48 horas para que se precipite completamente. Mirado el líquido por refraccion, se observa que llega á adquirir un hermoso color verde; este cambio de color es debido á que el teluro sumamente dividido que se precipita á lo último, tiene un color azul, que mezclado con el líquido teñido de amarillo por el sulfuro y seleniuro potásicos, produce el verde. Este líquido verde aparece amarillo despues de filtrado. El teluro que se precipita no contiene selenio ni azufre, porque durante la oxidacion del líquido al aire, estos cuerpos se convierten en los ácidos hiposulfúrico y selcnioso, que se combinan con el álcali y quedan disueltos. El teluro que resulta es un polvo metálico, pesado, fino y de color gris, que por lo regular contiene calcio, manganeso, hierro y oro. Se le priva del calcio hirviéndole primero con agua acidulada, y lavándole despues con agua hirviendo. Para separar los demas metales es preciso sujetarle á la destilacion.

Este método no es aplicable á la extraccion del teluro del telururo argéntico. El medio mas seguro y mas fácil para obtencrle en pequeño, consiste en pulverizar groseramente el telururo argéntico y calentarle en una atmósfera de cloro. Para esto lo mejor es emplear un tubo de vidrio que tenga en su parte media dos bolas bastante

aproximadas una á otra, que sirven la una para contener el telururo, y la otra para condensar el cloruro de telururo que se volatiliza. Cuando el cloruro argéntico líquido aparece claro y trasparente, y no contiene ningun residuo, la operacion está terminada. El cloruro argéntico se solidifica por el enfriamiento. Se rompe despues el tubo por entre las dos bolas, y se disuelve el cloruro de telururo en el ácido clorohídrico diluido, porque el agua le descompondria: en seguida se precipita el telururo por medio de un sulfito alcalino.

Es probable que en los puntos en donde se trata el telururo argéntico con objeto de estraer la plata, se le podria tostar en un aparato conveniente, á fin de obtener, ademas de la plata, el ácido teluroso, que se reduciria despues. Tambien se puede disolver el telururo argéntico en el ácido nítrico; evaporar el líquido hasta sequedad; desalojar el ácido nítrico por la fusion y fundir el residuo con carbonato potásico. Se disuelve despues la sal en agua; se sobresaeta la disolucion con el ácido clorohídrico; se filtra para separar el ácido silícico que pueda haberse depositado y se le precipita por un sulfito alcalino.

Este último medio de precipitar el telururo, es una parte muy esencial en la preparacion de este metal: Magnus es el primero que lo ha dado á conocer, pero exige muchas precauciones. 1.º El líquido debe contener un exceso considerable de ácido, á fin de que por la adiccion del sulfito alcalino no se forme un precipitado blanco, porque no se le podria reducir. 2.º El líquido no debe contener ácido nítrico; pues en el caso contrario se forma al principio un precipitado; pero pasado algun tiempo principia á redisolverse, el líquido adquiere un color rojo amarillento, y suele suceder que se salga de la vasija, por efecto de un desprendimiento rápido de gas óxido nítrico. Por lo tanto, cuando existe ácido nítrico en el líquido, es preciso evaporarle en baño de maría hasta que el ácido clorohídrico haya desalojado todo el ácido nítrico; despues se le vuelve á tratar por la cantidad necesaria de ácido clorohídrico para disolver el residuo, y se le descompone por medio del ácido sulfuroso. 3.º La disolucion debe estar concentrada, pues si bien es verdad que aun estando diluida precipita tambien, lo hace con lentitud y de un modo incompleto; hé aquí por qué es necesario concentrar las disoluciones antes de precipitarlas. Una disolucion diluida, que no precipita cuando se la hierve con un sulfito alcali-

no, forma sin embargo un precipitado notable cuando se la mezcla con el mismo cuerpo despues de haberla reducido á un volúmen menor por medio de la evaporacion.

Por lo regular no se forma inmediatamente el precipitado. Operando en frio, el líquido toma, pasados algunos instantes, primero un color pardo, y despues se vuelve muy oscuro y opaco. Por el contrario, en caliente adquiere un hermoso color azul visto por refraccion; cambio que tiene lugar inmediatamente, aun antes que el metal principie á separarse de un modo perceptible. Para cerciorarse de que todo el teluro se ha precipitado, se necesita hervir el líquido, y cuando se observa que ha desaparecido completamente el olor del ácido sulfuroso, se añade nueva cantidad de sulfito alcalino, cuidando de que por la ebulicion no se salga el líquido de la vasija. Cuando se calienta el líquido hasta un punto próximo á la ebulicion, y se nota que aparece claro y conserva todavia el olor del ácido sulfuroso, es prueba de que el teluro se ha precipitado. Se le vierte entonces sobre un filtro, que se procura esté constantemente lleno, hasta echar todo el teluro; despues de esto, se hace uso inmediatamente del frasco de locion. Es preciso operar de este modo, porque si pasa todo el líquido, y el teluro impregnado de las aguas madres ácidas llega á estar en contacto con el aire atmosférico, principia en el acto á disolverse en el ácido por la cooperacion del aire. Debe examinarse siempre si el líquido filtrado contiene todavia teluro. Para esto, se le concentra por la evaporacion, y se le ensaya nuevamente con un sulfito alcalino. Se puede tambien hacer pasar una corriente de gas sulfido hidrico al través del líquido privado del ácido sulfuroso por la ebulicion; mas en este caso los demas metales que pueden existir en él, se precipitan con el teluro.

El teluro obtenido por este medio, se presenta bajo la forma de un polvo de color negro agrisado y muy voluminoso, el cual, por la desecacion se contrae mucho, y en virtud de su suma division, se oxida hasta tal punto, que cuando se le quiere fundir despues de desecado, se aglomera en efecto, pero no entra en fusion sino á una temperatura suficientemente elevada para que el ácido teluroso se funda tambien, en cuyo caso los granos metálicos que tiene envueltos pueden reunirse. Por lo demas, la cantidad que se forma de este ácido es muy pequeña, y el metal se reune perfectamente cuando se le funde en el gas hidrógeno.

La precipitacion por el ácido sulfuroso no debe considerarse como un método de purificacion; pues no es otra cosa que un medio de reduccion. Al mismo tiempo que se precipita el teluro, lo efectúa tambien el selenio, si es que existe en el líquido; además el precipitado contiene cortas cantidades de oro, cobre, bismuto y aun hierro; cuerpos que el ácido sulfuroso no reduce cuando se hallan solos, pero que precipita en este caso por la presencia del teluro. Se puede separar el selenio del teluro fundiendo la aleacion con potasa y carbon; tratando el residuo por el agua que disuelve el telururo potásico y esponiendo al aire la disolucion para que se precipite el teluro. Para privarle de los demas metales, es preciso sublimarle despues, porque los arrastra en la disolucion alcalina.

No obstante, el teluro es tan poco volátil que no se le puede destilar por medio de una retorta, en un pequeño horno químico ordinario, por bueno que sea. Hé aquí por qué se ejecuta esta operacion del modo siguiente: Se introducen los pedazos fundidos de teluro en un pequeño vaso oblongo de porcelana, que se coloca dentro de un tubo de la misma materia (*véase* el artículo *Tubos* en el último tomo.) Este vaso no debe estar muy lleno, para que el metal no pueda salirse cuando esté fundido. Despues de haberle colocado en la parte media del tubo, se hace pasar por este una corriente de gas hidrógeno, y al mismo tiempo se le calienta hasta un rojo intenso en un horno apropiado. El teluro se reduce á vapor en la atmósfera de hidrógeno y va á condensarse á la parte mas fria del tubo que se halla fuera del horno. El tubo debe estar ligeramente inclinado, para que una parte del metal condensado que se halla en estado líquido pueda correr. Se continúa la corriente de gas hidrógeno hasta que el aparato esté frio. Entonces se halla en el vaso un botoncito compuesto de telururos metálicos, que por lo comun suelen ser telururo de oro y de cobre. Solo existen en él indicios de hierro y de manganeso; tambien se encuentra bismuto, si es que no se le ha separado primero de un modo completo.

El teluro se halla en el tubo; parte, bajo la forma de una gran masa reunida por la fusion, y parte bajo la de gotitas, y tambien en agujas cristalinas delgadas y brillantes en el punto en que el gas hidrógeno se ha mezclado con el vapor del teluro; así como tambien en la parte en que este último habia principiado á condensarse. Estas agujas son puntiagudas, aplastadas, elásticas y

brillantes; pero se ignora aún la forma cristalina que afectan. Se separa el teluro con un instrumento apropiado, y para darle mejor aspecto, se le vuelve á fundir en una bola de vidrio, en una atmósfera de gas hidrógeno, en la que se le deja enfriar con la mayor lentitud posible.

El teluro perfectamente puro, es de color blanco argentino, y muy brillante. Tiene mucha tendencia á cristalizar. En la superficie del metal enfriado lentamente en el gas hidrógeno, se observan vegetaciones penniformes, reunidas formando un ángulo recto, y semejantes á las que presentan la plata y los cuerpos cuyos cristales pertenecen al sistema regular; pero si se rompe el boton, se nota que las facetas puestas á descubierto no afectan esta forma. Si se funde el teluro en una retortita de vidrio, colocada en baño de arena, y se la deja enfriar en el mismo horno sin sacarla del baño, se obtiene un boton del que se pueden separar por la diseccion fragmentos de cristales determinables. Segun Mitscherlich, su forma pertenece al romboedro, lo que parece demostrar que el teluro es isomorfo con el arsénico y el antimonio.—El teluro es frágil y fácil de reducir á polvo. Segun Regnault, su calor específico es $=0,05155$, y segun Dulong y Petit, $=0,0912$. Es peor conductor de la electricidad que el antimonio y el bismuto, pero mejor que la piritita y el sobreóxido mangánico. Su gravedad específica es de $6,115$ segun Klaproth, y de $6,1379$, segun Magnus. Yo he hallado que varía en las diferentes partes de un mismo boton. Esto depende de que el metal se contrae mucho al tiempo de solidificarse, y de que, del mismo modo que en el selenio, se forman en la masa unos vacíos mas ó menos grandes cuando la parte exterior ha adquirido la suficiente solidez para sostener la presión de la atmósfera. Entre el número considerable de ensayos que he hecho para averiguar la densidad del teluro, siempre he obtenido diferente resultado; pero operando con fragmentos escogidos con cuidado, y exentos de burbujas, he hallado, para el peso específico del teluro, los números comprendidos entre $6,2324$ y $6,2578$. El término medio de cinco esperiencias es $6,2455$; sin embargo, es probable que el número mayor sea mas exacto. Es muy difícil pesar el teluro en estado pulverulento; á causa de que rechaza el agua; del mismo modo que las flores de azufre, se vá á la superficie y asciende por las paredes y bordes de la vasija.

El teluro es casi tan fusible como el antimonio ; á una temperatura mas elevada , se funde y se le puede destilar. En estado de gas tiene, segun Magnus, un olor particular , que difiere de el del óxido selénico. Si se le calienta en contacto con el aire se inflama y arde con produccion de una llama de un color azul hermoso , verdosa en los bordes , y despidе un humo blanco y denso , que cuando el teluro es puro tiene un olor acidulo , y si contiene selenio , se asemeja al de los rábanos podridos. Este olor se produce con tanta frecuencia, que Klaproth le consideró como un carácter particular para distinguir el teluro. Este metal posee la especie de solubilidad en el ácido sulfúrico que caracteriza los cuerpos basigenos (á escepcion del oxigeno), es decir, la propiedad de disolverse sin oxidarse. Si se trata el polvo de teluro por el ácido sulfúrico concentrado, este disuelve una parte, y adquiere un hermoso color rojo purpúreo. En esta disolucion no existe teluro oxidado , y por medio del agua se le puede precipitar en estado metálico. Espuesto á una temperatura elevada se oxida, con desprendimiento de ácido sulfuroso , y se disuelve ; mas en este caso el líquido es incoloro, y contiene sulfato telúrico. El ácido nítrico le oxida y disuelve tambien.

El teluro , así como el oxígeno, el azufre y el selenio, constituye la clase de los cuerpos *anfideos* ó *ácido-basigenos* ; y bajo este respecto , ofrece un interés muy notable en química. Si se le hierve con una disolucion de hidrato potásico que esté suficientemente concentrada para que pueda cristalizar por el enfriamiento , se obtiene un líquido de un hermoso color rojo de púrpura , que se descolora, no solo por el enfriamiento , sino diluyéndole. La causa de este fenómeno es debida á que, á una temperatura elevada , se forma en el líquido telurito y telururo potásicos , absolutamente como cuando se disuelve el azufre por medio de un álcali ; pero siendo muy débiles las afinidades del teluro , estas combinaciones no son estables ; cuando se disminuye la temperatura ó se diluye el líquido, el potasio reduce el ácido teluroso, y el teluro se precipita. Iguales fenómenos se notan si se hierve una mezcla íntima de teluro y carbonato potásico ; en cuyo caso se desprende el ácido carbonico , y el álcali se convierte en telurito y en teluribase ; si se vierte agua sobre la masa salina , el metal alcalino se oxida , el teluro se separa y la disolucion contiene álcali cáustico.

El peso atómico del telurio se representa por 802,120. Su átomo se espresa por el signo Te, y en las combinaciones en que hace el papel de cuerpo basígeno, por el signo +; así es que, $\overset{+}{\text{K}}$ indica el telururo potásico.

COMBINACIONES DEL TELURO CON EL OXÍGENO.

Por mucho tiempo se ha creído que el telurio solo formaba un grado de oxidación, á saber: el ácido telurioso, al que los químicos dan generalmente el nombre de *óxido de telurio*; pero las esperiencias minuciosas que he hecho con objeto de descubrir las propiedades del telurio, me han decidido á sustituir el nombre de *ácido telurioso* á esta última denominación. Por probable que sea la existencia de un grado inferior de oxidación del telurio correspondiente á los óxidos menos oxigenados de molibdeno y de vanadio, hasta el dia no he podido conseguir obtenerle. El telurio forma dos grados de oxidación conocidos: el uno se conduce con los ácidos como una base débil, y con los álcalis como un ácido poco enérgico; el otro es un ácido que carece de propiedades básicas.

Acido telurioso.—Óxido de telurio.

Como ya hemos dicho, estos dos nombres espresan un mismo cuerpo. Se obtiene, bien sea oxidando el metal al aire libre por medio de una temperatura elevada, ó bien disolviéndole en el ácido nítrico, ó finalmente descomponiendo el cloruro de telurio por el agua. Si se trata el telurio en polvo por el ácido nítrico de la densidad de 1,25, se disuelve con violencia, y si pasados cinco minutos se vierte el líquido diáfano en agua, esta precipita unos copos blancos, que son el ácido telurioso hidratado. Pero cuando se deja abandonada por algunas horas la disolución de ácido telurioso, ó se favorece la acción esponiendo el líquido al fuego por espacio de un cuarto de hora, el ácido que se ha disuelto, se separa bajo la forma de unos granos cristalinos, que envuelven el metal no atacado, y le sustraen del contacto del ácido nítrico. Cuando el líquido ácido no precipita por el agua, es prueba de que apenas contiene ácido telurioso, y se puede separar completamente el ácido

nítrico por la evaporacion, esponiéndole á una temperatura que no esceda de $+100^{\circ}$. Si el teluro de que se hace uso está finamente pulverizado, y se agita á menudo la materia mientras se disuelve, el teluro puede llegar á oxidarse completamente, lo que seria imposible efectuar en el caso contrario. La materia que se ha depositado en forma de granos, es ácido teluroso isomérico con el que el agua precipita del ácido nítrico. Denominaré ácido *a*teluroso á la primera modificacion, ó sea la granuda, y ácido *b*teluroso á la segunda.

El ácido *a*teluroso forma una masa compuesta de cristalitas muy pequeños, que cuando se ha depositado con lentitud, se distingue con el microscopio que son cristales octaédricos. Si se diluye en agua hirviendo una disolucion tambien hirviendo de cloruro de teluro en el ácido clorohídrico, y se la deja enfriar con lentitud, se obtienen cristales mas voluminosos; de modo que puede distinguirse su forma á la simple vista: por este medio el ácido teluroso produce insensiblemente cristales de ácido *a*teluroso. Los cristales que se forman en el ácido nítrico no contienen nada de este cuerpo, ó á lo mas solo existe en ellos la cantidad que pueden retener como si fuese agua de decrepitacion, cantidad que no escede de $\frac{1}{2}$ por ciento de su peso; la que pierde por el calor produciendo una especie de chasquido. Si el teluro contiene selenio, se puede privar al ácido teluroso por medio de la fusion de la mayor parte del ácido selenioso; pero no de la totalidad. Algunas veces el ácido teluroso que resulta tiene un color amarillo, el cual si no procede del cobre ó del hierro, lo que no puede tener lugar con el teluro exento de materias estrañas, es debido á sustancias orgánicas contenidas en los reactivos. Cuando se calienta un ácido tal como el que acabamos de indicar, en un tubo de vidrio cerrado por la parte inferior, se ennegrece y despide un humo ligero: disolviéndole despues, la solucion aparece incolora. El ácido teluroso en un principio es insípido, pero en seguida se percibe un sabor metálico muy desagradable y análogo al de las sales de plata. Puesto en contacto con el papel de tornasol humedecido, no altera el color en el primer momento, pero pasado cierto tiempo le enrojece. Es muy poco soluble en el agua; la disolucion no enrojece el papel de tornasol, y si se la evapora deja el ácido bajo la forma de una costra pulverulenta. Cuando se somete el ácido teluroso á la accion del fuego, toma un hermoso color amarillo de limon, el cual se vuelve blanco por el enfriamiento.

Espuesto á el calor rojo naciente, se funde y convierte en un líquido difáano, de color amarillo oscuro, que por el enfriamiento forma una masa blanca perfectamente cristalina, y fácil de separar del crisol: al solidificarse desprende tanto calor que la masa aparece débilmente candente. Cuando se funde una cantidad muy pequeña, tal como algunas gotas, se solidifica, formando por lo regular un vidrio incoloro y trasparente. Si se le funde en un vaso de vidrio colocado en baño de arena, y se le deja enfriar en el mismo baño, se obtiene una masa compuesta de cristales voluminosos, semi-transparentes é irregulares, que se pueden aislar rompiendo dicha masa con precaucion; aún no se ha determinado la forma de estos cristales. El ácido teluroso es menos volátil que el teluro; calentado al aire libre humea; pero si se opera en un crisol tapado, se le puede fundir sin que casi esperimente pérdida de peso. Cuando el ácido fundido se hälla en contacto del aire, se puede sublimar insensiblemente; en este caso se deposita en lo general bajo la forma de polvo, y rara vez cristalizado; por lo menos en las experiencias ejecutadas en pequeño. Se opera del mismo modo que con el teluro, solo que en lugar del gas hidrógeno es preciso hacer llegar aire atmosférico sobre el ácido fundido. Cuando se le funde sobre carbon, se reduce con una especie de detonacion, y la mayor parte del teluro se volatiliza. Mezclándole con carbon se reduce fácilmente en un vaso cerrado, pero el metal forma dificilmente una masa compacta. Por consiguiente si se quiere reducir por la via seca el teluro del ácido teluroso, es preciso mezclar éste con carbon y esponer la materia á una corriente de gas hidrógeno, conforme se dijo al tratar de la destilacion del teluro. El ácido teluroso se reduce tambien por el gas hidrógeno solo, pero se necesita para esto esponerle á la temperatura á que se volatiliza; y aunque el ácido esté constantemente fundido se reduce con suma lentitud. Si se le introduce en una bola de vidrio y calienta á la llama de una lámpara de alcohol, la reduccion exige un tiempo tan sumamente largo, que puede considerarse como impracticable. Cuando contiene selenio, este es el que se reduce primero, y se deposita bajo la forma de un polvo rojo en los puntos mas frios del aparato.

El ácido teluroso es poco soluble en los ácidos, en el amoniac y en los carbonatos alcalinos, á no ser que se le hierva por

bastante tiempo con estos cuerpos; por el contrario, la potasa y sosa cáusticas le disuelven al momento.

En los ensayos químicos por la vía pirométrica, el ácido teluroso se conduce casi como el óxido antimónico; pero se pueden distinguir estos dos cuerpos, en que el último es mucho más volátil, y en que en las experiencias al soplete, cuando se calienta de nuevo el punto en que se ha fijado el óxido, el óxido antimónico se sublima completamente, al paso que el ácido teluroso forma unas gotitas incoloras, que no se volatilizan sino á una temperatura todavía más elevada. Se pueden distinguir también estos dos óxidos, en que la mancha que deja el antimonio sobre el carbón desaparece en el fuego de reducción sin dar á la llama ningún color ó comunicándosele azul; interin que el óxido telurico da un hermoso color verde á los bordes de la llama.

Acido β teluroso. Además del método ya indicado para obtener este cuerpo por medio del ácido nítrico, se le prepara también precipitando el cloruro de teluro por el agua fría. Sin embargo, el ácido que resulta por este medio retiene cierta cantidad de cloruro de teluro, del que no es fácil separarle. El método mejor para preparar este ácido consiste en fundir el ácido α teluroso con un peso igual al suyo de carbonato potásico, y mantenerle en este estado mientras dura el desprendimiento de ácido carbónico; en disolver el telurito potásico en agua, y en ir añadiendo ácido nítrico, hasta que el líquido contenga un exceso de éste, suficiente para que enrojezca de un modo perceptible el papel de tornasol. Se macera después el precipitado por espacio de algunas horas en el líquido ácido; y si durante esta operación la mezcla pierde la propiedad de enrojecer el papel de tornasol, se añade un poco más de ácido. Se obtiene un precipitado blanco y voluminoso que se echa sobre un filtro, se le lava con agua todo lo más fría posible, y se le deseca al aire libre, sin el auxilio del calor: el resultado es el ácido β teluroso hidratado, el cual forma una masa ligera, blanca, terrea, de sabor acre y metálico. Enrojece instantáneamente el papel de tornasol humedecido. Cuando está húmedo se disuelve en bastante cantidad en el agua, y la disolución enrojece el papel de tornasol. Calentado á una temperatura superior á $+40^{\circ}$, deja depositar el ácido α teluroso hidratado en granos, y pierde por este medio la facultad de enrojecer el tornasol. Cuando se trata

de desecar este ácido al fuego se trasforma en ácido *α*teluroso, se vuelve granudo y se volatiliza con el agua que se desprende en abundancia, la que, parte se hallaba combinada químicamente, y parte interpuesta. Por lo comun se observa este fenómeno mientras se lava el ácido sobre el filtro, sin que sepamos á qué causa puede atribuirse. Entonces principia á pasar un líquido lechoso, que enrojece el papel de tornasol, pero que no tarda en depositar ácido *α*teluroso y en perder las propiedades de los ácidos. El ácido *β*teluroso hidratado es muy soluble en el ácido nítrico y en otros ácidos. La disolucion en el ácido nítrico forma al poco tiempo ácido *α*teluroso; lo cual no se observa con los compuestos que produce con los demas ácidos. Se disuelve fácilmente en el amoniaco líquido y en los carbonatos alcalinos, los cuales pasan á bicarbonatos. El ácido *β*teluroso es el que hace veces de ácido en los teluritos, y el de base en algunas sales que puede formar con los ácidos mas fuertes, al modo que los ácidos vanádico, molibdico y túngstico. Se ignora aún si existen combinaciones del ácido *α*teluroso, pero es probable que las haya, puesto que las dos combinaciones isoméricas del ácido telúrico producen especies diferentes de sales.

El ácido teluroso se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Teluro.	80,04.	1
Oxígeno	19,96.	2

Peso atómico, =1002,12; fórmula, =TeO² ó $\ddot{\text{Te}}$. Su capacidad de saturacion es de 9,98, ó sea la mitad de su oxígeno; pero forma de preferencia cuadriteluritos, en los que su capacidad de saturacion es de 2,99, ó $\frac{1}{3}$ de la cantidad de oxígeno que contiene.

Acido telúrico.

Se forma en corta cantidad cuando se disuelve el teluro en el agua régia. Se obtiene combinado con la potasa, fundiendo el ácido teluroso con nitro, á una temperatura poco elevada, como manifestaré al hablar de los teluratos. Pero el método preferible para prepararle es el siguiente: se funde el ácido teluroso con un peso igual al suyo de carbonato potásico ó sódico, se disuelve la masa que resulta en agua, se añade á la disolucion una cantidad

de hidrato potásico igual á la que se ha puesto de carbonato, y se hace pasar por ella una corriente de gas cloro hasta la completa saturacion. En este caso se forma un precipitado, que al terminarse la esperiencia debe redisolverse en la totalidad; entonces se añade á la disolucion un poco de cloruro bárico. El azufre y el selenio que pudieran hallarse mezclados con el teluro se precipitan en estado de sulfato y de seleniato báricos: despues de separar estas sales por medio de un filtro, se satura el líquido por el amoniaco, y se le mezcla con una disolucion de cloruro bárico hasta que no forme mas precipitado. Este consiste en telurato bárico, el cual en un principio es muy voluminoso, despues se vuelve granudo, y por último cae al fondo. Si no se observa este fenómeno, es prueba de que el precipitado contiene todavía ácido teluroso. Se vierte la sal sobre un filtro y se la lava con agua fria; mas como es algo soluble, hay que concentrar el líquido filtrado y las aguas de locion á fin de que la materia disuelta pueda depositarse, y despues de desecada, se mezclan 4 partes de esta sal bárica con 1 de ácido sulfúrico concentrado y 4 de agua, y se les deja en digestion, hasta que se descomponga completamente, lo que se efectua con facilidad. Se puede tambien disolver el telurato bárico en el ácido nítrico, y precipitar la barita con el ácido sulfúrico diluido; pero doy la preferencia al primer método. Se filtra la disolucion; se la concentra en baño de maria, y despues se la somete á la evaporacion espontánea para que cristalice. Si se ha hecho uso del ácido nítrico, hay que evaporar la disolucion hasta sequedad en baño de maria, redisolver el ácido telúrico, y cristalizarle. Si la disolucion está bastante concentrada se obtienen cristales muy voluminosos. Para privarles del ácido sulfúrico que puede haberse añadido en exceso, se les reduce á polvo, y lava con alcohol concentrado; despues no hay mas que redisolverlos y cristalizarlos de nuevo.

Se puede precipitar tambien el ácido telúrico por medio de una disolucion de cloruro plúmbico, desleir el precipitado en agua despues de bien lavado, y descomponerle por el gas sulfido hidrico. Cuando el líquido contiene gas sulfido hidrico libre, lo que se conoce por el olor, se desleie aún un poco de telurato plúmbico húmedo, hasta que desaparezca el olor; hecho esto, se filtra el líquido y evapora. Este método está fundado en que el ácido

telúrico no se descompone inmediatamente por el gas sulfido hidrico, y en que se puede añadir un ligero exceso de telurato plúmbico sin que se disuelva en el ácido.

El ácido telúrico así obtenido tiene las propiedades siguientes: cristaliza en prismas hexagonales muy voluminosos que tienen dos planos mas anchos, y terminan por un apuntamiento tetraédrico muy obtuso; estos cristales se agrupan por lo regular en forma de cruz, y resultan acanalados como los del nitro á causa de que se reúnen en el sentido de sus planos laterales. Se le puede obtener en prismas mas regulares, si bien mas cortos, sometiendo á la evaporacion espontánea un liquido que contenga ácido sulfúrico; el mismo resultado se consigue con una disolucion caliente y concentrada. Tiene un sabor metálico sin acidez, y muy semejante al de el nitrato de plata. Enrojece el papel de tornasol, pero si la disolucion está diluida esta propiedad es poco perceptible. El agua fria le disuelve en gran cantidad, pero con lentitud; es soluble en todas proporciones en el mismo liquido hirviendo. Evaporando su disolucion en baño de maria hasta sequedad, forma al principio un liquido de consistencia siruposa que cristaliza por el enfriamiento; mas si se le deseca completamente á $+100^{\circ}$, queda el ácido bajo la forma de una masa amorfa de color blanco de leche. Si se rocía con agua esta masa se forman en un principio unos copos semitransparentes que terminan por disolverse poco á poco. El ácido es soluble en el alcohol acuoso, pero se disuelve muy poco ó nada en el mismo liquido anhidro. El alcohol le precipita de una disolucion acuosa saturada. Este liquido no le descompone á la temperatura de la ebulicion; así es que si se le evapora, queda el ácido sin experimentar cambio alguno. El ácido cristalizado contiene cierta cantidad de agua, que no pierde á $+100^{\circ}$. Si se eleva un poco mas la temperatura pierde 15,6 por ciento de agua sin variar de forma, y resulta con un ligero color amarillo, que se vuelve blanco de leche despues de frio. El ácido que ha experimentado esta temperatura parece ser insoluble en el agua fria; pero si el contacto es prolongado, y sobre todo se le somete á la ebulicion, se redisuelve completamente, aunque con lentitud, aun á esta última temperatura. Si se esponen los cristales á un calor mayor, pero sin llegar al rojo, pierden toda el agua, y se trasforman en una masa de un hermoso color amarillo anaranjado, sin cambiar de

forma. Mas esta sustancia amarilla tiene propiedades enteramente diferentes de las del cuerpo de que procede, y constituye una combinacion isomérica del ácido telúrico, á la que denominaremos ácido *atelúrico*, ínterin que daremos el nombre de ácido *btelúrico* á la precedente, á fin de conservar en los nombres la analogía que tienen estos ácidos con las modificaciones correspondientes del ácido teluroso.

El ácido *atelúrico* es completamente insoluble en el agua, tanto fria como caliente, en el ácido clorohídrico concentrado y frio, en el ácido nítrico hirviendo, y en una disolucion hirviendo de hidrato potásico; este le cede á la verdad potasa, pero no le disuelve, á no ser que se halle sumamente concentrada, en cuyo caso le transforma en ácido *btelúrico*. Se le obtiene de un hermoso color empleando para su preparacion un grupo de pequeños cristales: si estos son voluminosos resulta con un color mas pálido, y todavia mas si el ácido de que se hace uso se halla en polvo. En este caso se deslie fácilmente en el agua y forma con ella un líquido lechoso, amarillento, que atraviesa el filtro y se aclara con suma dificultad. Espuesto á una temperatura elevada, pero insuficiente para que se funda el ácido teluroso, se desprende oxígeno y queda el ácido teluroso blanco y pulverulento. El grado de calor á que pierde toda el agua, así como el que necesita para desprenderse el oxígeno, se hallan tan próximos, que se forma por lo comun ácido teluroso en el fondo del crisol, cuando todavia no ha principiado á desprenderse el agua de las capas superiores. En este caso se separa el ácido teluroso por medio del ácido clorohídrico, que no disuelve el ácido amarillo. Si se calienta el ácido amarillo con el ácido clorohídrico se disuelve lentamente con desprendimiento de cloro.

Las dos modificaciones del ácido telúrico, combinadas con la misma base, forman sales particulares, que se diferencian entre sí tanto como las mismas modificaciones del ácido que las constituyen. Cuando se satura el ácido telúrico disuelto por un álcali, vertiendo este sobre el ácido, se forma un precipitado de un aspecto tal, que cualquiera diria que el ácido tiene en disolucion un cuerpo extraño; pero este precipitado no es otra cosa que una sobresal poco soluble, que se redisuelve cuando se la satura completamente. Las sales del ácido *btelúrico* se obtienen saturando el ácido disuelto, y las del *atelúrico* se preparan, bien sea con el ácido teluroso y los nitratos, ó bien calentando ligeramente los *bteluratos*.

El ácido telúrico se compone de :

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Teluro.	72,78 1
Oxígeno.	27,22 3

Peso atómico, =1102,12 ; fórmula, = TeO^3 ó $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Te}}$. Su capacidad de saturación es 9,09, ó sea un tercio del oxígeno que contiene. Forma de preferencia como el ácido teluroso bi- y cuadrisesales. Sometiendo á un calor rojo sus sales, pierden el oxígeno y se convierten en teluritos.

El ácido telúrico cristalizado está compuesto de 1 átomo de ácido y 3 de agua. Su fórmula es $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Te}}\text{H}^3$, y contiene 23,43 por ciento de agua. En el ácido eflorescido existe 1 átomo de ambos cuerpos y contiene 9,26 por ciento de agua ; por lo tanto su fórmula es, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Te}}\text{H}$.

Telurido hidrico, ó ácido telurhidrico.

Quando se disuelve un telururo alcalino térreo ó metálico, ó el hierro telurado en el ácido clorohídrico, se desprende un gas tan semejante al sulfido hídrico, que es difícil distinguirle por el olor. Este gas enrojece el papel de tornasol, se disuelve en el agua y se combina con las teluribases alcalinas, dando origen á sales particulares. Este gas es el telurido hídrico. Su disolución acuosa es incolora, pero cuando se la pone en contacto con el aire ó el cloro, se descompone, adquiere un color pardo, y deja depositar teluro ; este se redisuelve añadiendo mas cloro, con el que forma un cloruro telúrico. El telurido hídrico tiene las mismas propiedades que el sulfido hídrico, y como este, reduce todas las disoluciones metálicas y precipita telururos. Puesto en contacto con los álcalis ó las tierras alcalinas, las descompone, y se forman teluribases solubles en el agua. Su composición parece ser análoga á la del gas sulfido hídrico ; por esto cuando descompone las oxibases, solo se produce agua y teluribases, sin que ninguno de los principios se halle en exceso.

El telurido hídrico se halla constituido de :

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Teluro.	98,458 1
Hidrógeno	1,542 2

Peso atómico, =814,648; fórmula, = TeH^+ ó H . En estado de gas se compone de 1 volumen de gas de teluro y 2 de hidrógeno, condensados en 2. Según el cálculo, su peso específico es, =5,1205.

Se había dicho que el teluro formaba además un grado inferior de combinación con el hidrógeno, el cual resultaba cuando se esponia al aire ó en una atmósfera de oxígeno el agua saturada de gas telurido hídrico; en este caso se produce un precipitado de color pardo claro y el hidrógeno se oxida. Ritter, que fué el primero que lo observó, consideró este precipitado como un telururo de hidrógeno; pero Magnus ha demostrado no ser otra cosa que teluro muy dividido, y que carece absolutamente de hidrógeno. El metal se precipita entonces, así como lo efectúan el azufre y el selenio en circunstancias análogas.

SULFUROS DE TELURO.

1.º Sulfido teluroso.

Se puede fundir el azufre y el teluro en todas proporciones. Una corta cantidad de teluro da al azufre un color rojo; si esta es mayor le comunica un color mas oscuro, y llega hasta tenerle negro. Existe una combinación en proporciones definidas correspondiente al ácido teluroso que es el sulfido telúrico, el cual se obtiene descomponiendo el ácido telúrico por el gas sulfido hídrico. En este caso resulta un precipitado que al principio tiene un color pardo claro, el que despues aumenta de intensidad hasta aparecer casi negro. En estado seco es pulverulento. Este sulfido no se funde completamente cuando se le calienta; tan solo se ablanda y se vuelve esponjoso, y si se aumenta la temperatura principia á descomponerse: se sublima azufre coloreado de rojo, que se vuelve negro poco á poco por el teluro que se volatiliza á la vez; el residuo es teluro. Si el sulfuro de teluro contiene otro sulfuro metálico, el azufre de este será espulsado por el teluro y se desprenderá tambien. El sulfido teluroso se disuelve en una lejía hirviendo de potasa cáustica, y hace que tome un color amarillo oscuro. El amoniaco cáustico solo le disuelve cuando está aún húmedo y el álcali es muy concentrado; el amoniaco diluido apenas le ataca. Cuando se le hierve con los sulfhidratos, estos se descomponen y se desprende el sulfido hídrico. Estas disoluciones contienen las sulfosales parti-

culares llamadas *sulfoteluritos*. Cuando se les espone á la accion del aire, la sulfobase se oxida, y el sulfido se reúne en la superficie del líquido bajo la forma de una película metálica de color gris, que aumenta sucesivamente de espesor. Esta película no es cristalina, y cuando está seca, no conduce la electricidad.

El sulfido teluroso está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Teluro.	66,6.	1
Azufre.	33,4.	2

Peso atómico, =1204,44; fórmula, = TeS^2 ó Te^{S} .

Cuando se mezcla una disolucion de ácido teluroso con otra de persulfuro de potasio, se forma un precipitado amarillo oscuro, que parece ser un grado mayor de sulfuracion del teluro. Pero pasados algunos instantes, se descompone de un modo igual que el persulfuro rojo de plomo, adquiere un color negro, y se convierte en una mezcla de sulfido teluroso y azufre.

2.º Sulfido telúrico.

Se prepara este cuerpo haciendo pasar una corriente de gas sulfido hidrico por una disolucion de ácido telúrico. En un principio el líquido no experimenta cambio alguno, pero cuando se le espone al calor de la estufa en un frasco tapado adquiere, pasado algun tiempo, un color pardo claro, y las paredes del frasco se cubren de una capa de sulfido telúrico que tiene brillo metálico, del que por decantacion se puede separar el líquido claro é incoloro. Despues solo resta desprender el sulfido, lo que se consigue fácilmente, y resulta en forma de laminitas coherentes. Esto es todo cuanto se sabe respecto á este compuesto.

El sulfido telúrico está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Teluro.	57,066.	1
Azufre.	42,934.	3

Peso atómico, =1405,61; su fórmula se espresa por el signo TeS^3

ó Te^{S} .

TELURIBASES Y TELURIDOS.

El teluro se combina fácilmente con los demás metales, con los cuales se conduce, en los compuestos que forma, como el azufre en los sulfuros. Los telururos de los metales electropositivos se denominan *teluribases*, y las combinaciones que produce el teluro con los metales electronegativos reciben el nombre de *teluridos*. De la union de las teluribases con los teluridos resulta una clase particular de sales, que se denominan *telurisales*. La naturaleza nos presenta algunos de estos compuestos en las minas de oro de Transilvania, y son los teluriauratos argéntico y plúmbico.

Telururo potásico.

Segun Davy, el teluro se une al potasio con produccion de luz. Este químico ha obtenido este mismo cuerpo calentando en una retorta de vidrio una mezcla íntima de 100 partes de ácido teluroso, 20 de potasa y 10 de carbón. La reduccion se verifica tambien con desprendimiento de luz, aun antes que llegue á enrojecerse la retorta. Si contiene la cantidad suficiente de teluro, se disuelve totalmente en el agua sin desprendimiento de gas, y el líquido toma un color rojo purpúreo; pero si existe en menor proporcion, la aleacion es gris, y se disuelve desprendiéndose al mismo tiempo un poco de hidrógeno. Cuando se espone al aire esta disolucion, se cubre, pasados unos minutos, de una película delgada de teluro, que continúa aumentando de volúmen hasta que se separa completamente el teluro. Si se vierte ácido clorohídrico en la disolucion acuosa de telururo potásico, hay efervescencia, y se desprende gas telurido hidrico. Aún no se han examinado las propiedades de las

teluribases propiamente dichas, $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{NH_4}$, etc. Quizá sería difícil prepararlas por la vía seca á no emplear los metales alcalinos; pero el medio mejor de obtenerlas es por la vía húmeda, saturando la oxibase con el telurido hídrico y añadiendo despues una corta cantidad del hidrato de la misma base. La combinacion que tan fácilmente se forma calcinando el teluro con un álcali y carbon, es un pertelururo que contiene, segun parece, 4 átomos de teluro y 1 de radical, y corresponde á los cuadriteluritos y cuadriteluratos; que son los que resultan de ordinario y con tanta facilidad. Fun-

diendo el teluró con el cianuro ferroso-potásico anhidro, se obtiene una masa homogénea de color gris: si se la trata por agua se disuelve el cianuro y queda el teluró en forma de un polvo gris.

Telururo aluminico.

Segun Wöhler, se obtiene el telururo aluminico fundiendo el teluró con el aluminio. La combinacion se verifica con una violencia tal, que cuando se mezclan ambos metales reducidos á polvo y se les calienta, hay un desprendimiento tan considerable de calor que la masa es lanzada del vaso con esplosion. Para evitar este accidente, es preciso que el teluró de que se haga uso esté en fragmentos. El telururo aluminico es una masa metálica negra, deprimida, frágil, que esparce al aire un olor fuerte de telurido hidrico, y desprende este gas con violencia cuando se la echa en agua. Colocada sobre un papel, forma poco á poco al rededor un anillo de teluró metálico, cuya periferia tiene un color pardo; esto es debido á la descomposicion del telurido hidrico.

Telururo glucinico.

El teluró y el glucinio se combinan sin desprendimiento de luz: el producto es un polvo de color gris, que esparce al aire olor de telurido hidrico; gas que se desprende con violencia cuando se le echa en el agua.

Seleniuro telurico.

Se prepara fundiendo juntamente el selenio y el teluró. La combinacion tiene lugar sin desprendimiento de luz. El compuesto que resulta tiene brillo metálico, y es muy fusible y volátil, de suerte que se le puede destilar. Calentado al aire, se oxida y forma unas gotas incoloras y diáfanas, que parece son una combinacion de los ácidos selenioso y teluroso.

3.º DEL ARSEÑICO.

(Arsenicum.)

El arsénico se encuentra con bastante frecuencia en la naturaleza, unas veces en estado metálico, las mas unido al azufre ó á los metales, y finalmente en estado de óxido combinado con las tierras

y óxidos metálicos. Hállase tambien en algunos volcanes, en los que se sublima en union de otros productos. Se conoce el arsénico desde la mas remota antigüedad. Aristóteles hace mencion con el nombre de *sandaraca* de una combinacion de este cuerpo con el azufre, y Dioscórides empleaba ya la palabra *αρσενικόν* (*arsenicum*). Paracelso sabia que se puede reducir el arsénico blanco al estado metálico, y desde fines del siglo XVII se conocen las reglas para ejecutar esta reduccion. Se obtiene con facilidad el arsénico metálico mezclando el arsénico blanco con polvo de carbon ó aceite, y calentando la materia hasta el rojo en una retorta de vidrio. El metal reducido se sublima en la parte superior de la vasija y forma una costra de color gris de acero con brillo metálico. Pero el mejor medio para obtenerle consiste, segun Schéele, en mezclar una parte de arsénico blanco con tres de flujo negro, é introducir la mezcla en un crisol de Hesse, sobre el que se coloca otro crisol invertido y se enlodan las junturas. Se colocan en seguida ambos crisoles en un pedazo de chapa de hierro que tenga una abertura circular en su parte media, por la cual penetra el crisol inferior que pone á cubierto hasta cierto punto de la accion del calor al superior. Hecho esto, se calienta el crisol inferior hasta el rojo: el arsénico se reduce, se sublima y condensa en el crisol superior, en el que forma una capa metálica cristalina, que se puede separar entera golpeándola con un martillo. Puédese tambien preparar el arsénico sublimado el arsénico nativo con un poco de polvo de carbon (á fin de reducir el ácido arsenioso que suele contener), el cual se encuentra con frecuencia en el comercio con el nombre de cobalto testáceo (*Scherbenkobalt*). La mayor parte de este cuerpo está constituido por el arsénico nativo, el cual se sublima, y quedan por residuo en el fondo de la retorta arseniuros de hierro, de cobalto y de nikel. Se rompe despues la retorta, y separa el arsénico sublimado.

El arsénico tiene un color gris de acero y mucho brillo. Su calorico específico es, segun Regnault, $=0,0814$; y segun Dulong y Petit, $=0,081$. Su peso específico en estado de pureza es de 5,70. Guibourt ha observado que cuando se llena una retorta de porcelana con arsénico y se pone á un calor rojo, el metal tiene, despues de frio, mucho mas brillo y que su densidad aumenta hasta 5,959. A $+180^{\circ}$ principia á volatilizarse, sin entrar en fusion; pero resiste en un prin-

cipio el calor rojo naciente á que se halla espuesto el vaso destilatorio, antes que, rodeado de una atmósfera de gas arsenical, se volatilice completamente. Si el arsénico que ha experimentado esta temperatura se le enfria antes de que se sublime, no presenta el aspecto de una masa fundida sino como aglomerada, y tiene un peso específico igual al que acabamos de indicar. El gas arsenical es incoloro, y según las esperiencias de Dumas su peso específico es, =10,39. Calculado según el peso atómico del arsénico, solo pesa la mitad, ó sea 5,1949. Esta circunstancia demuestra, que el gas de arsénico, del mismo modo que el del fósforo, contiene, comparativamente con el oxígeno, en un mismo volumen, doble número de átomos simples que este gas. Pero mas adelante veremos que el gas del arsénico combinado con el hidrógeno (formando el gas arseniuro trihidrico) se nos presenta con su peso normal, así como sucede con el azufre y el fósforo. Tanto el gas del arsénico como el polvo suspendido en el aire, tienen un olor fuerte á ajos, semejante al del fósforo, fácil de reconocer. Cuando el arsénico se condensa forma cristales irregulares difíciles de determinar; según Mitscherlich, son unos romboedros idénticos á los del telurio y antimonio. Se dice que se puede fundir el arsénico sometiéndole á una fuerte presión, y que cuando está líquido se le puede vaciar en moldes, pero esta asercion parece errónea. Es muy frágil y se pulveriza con suma facilidad. Espuesto al aire se empaña su superficie y toma un color negro. Mezclado con nitro detona fuertemente cuando se le inflama; en las mismas circunstancias con el clorato potásico se le puede inflamar dando un martillazo, en cuyo caso detona con violencia. Calentado en el gas oxígeno, arde con una llama de color azulado y se convierte en ácido arsenioso.

El átomo del arsénico pesa 470,042; tiene, del mismo modo que el fósforo, suma tendencia á entrar por 2 átomos en las combinaciones que forma con otros cuerpos. Su átomo doble pesa 940,084 y se representa por el signo *As*.

Se conocen tres grados de oxidacion del arsénico, que son: el sub-óxido arsénico, el ácido arsenioso y el ácido arsénico.

1.º *Sub-óxido arsenico.*

Se obtiene por la esposicion del arsénico al aire libre. En este caso, sucede que unas veces se ennegrece el metal en la superficie,

al paso que otras se convierte totalmente en un polvo negro. Por lo regular es tanta la tendencia que tiene el arsénico á oxidarse, que se reduce á polvo en poco tiempo. Con todo, he notado que se le puede conservar por bastantes años en vasos tapados sin que espere alteracion. Segun las esperiencias hechas por de Bonsdorff, el arsénico se conserva intacto en un aire seco; pero por el contrario, se ennegrece con suma rapidez cuando se le espone á la acción de un aire saturado de humedad, por ejemplo, cuando se le coloca debajo de una campana que cubre un vaso lleno de agua. Esta acción se manifiesta con rapidez operando á una temperatura de $+30^{\circ}$ á $+40^{\circ}$. El arsénico cristalizado se ennegrece con mas prontitud que la parte mas densa y pulimentada, que, durante la sublimacion, se ha depositado en la pared interna del vaso. Sin embargo, esta diferencia que se nota en la oxidacion del arsénico espuesto al aire, es debida á los diversos medios que se han empleado para su obtencion; pudiera muy bien atribuirse á varias modificaciones alotrópicas, producidas por la influencia de una temperatura que se ha elevado con desigualdad, ó por otras circunstancias que aún no conocemos, como sucede con el fósforo. Se obtiene tambien este sub-óxido durante la preparacion del arsénico, pues lo primero que se sublima es sub-óxido cuyas capas mas delgadas, vistas al trasluz, tienen un color pardusco. Cuando se calienta el sub-óxido se descompone: al principio se sublima ácido arsenioso, y á lo último arsénico metálico. Si se le trata por un ácido experimenta igual cambio; el ácido disuelve el ácido arsenioso y deja el arsénico metálico. Todavía no se ha investigado si el óxido negro es susceptible de combinarse con los óxidos básicos.

Segun la análisis de de Bonsdorff está compuesto de:

En cien partes. *En átomos.*

Arsénico.	90,386.	2
Oxígeno.	9,614.	1

Peso atómico, = 1040,084; fórmula, = AsO ó As . Teniéndole sumergido por bastante tiempo en agua que contenga aire, se oxida y trasforma en ácido arsenioso. He aquí por qué se forma siempre ácido arsenioso y no sub-óxido; cuando se conserva el arsénico en agua que no esté privada de aire.

2.º *Acido arsenioso.*

Este ácido se encuentra algunas veces, aunque raras, enteramente formado en el reino mineral; por ejemplo, mezclado en cortísima cantidad con el arsénico nativo y con el sulfuro de arsénico natural ú oropimente. Se obtiene en grande, en la tostacion de los minerales de cobalto y de níquel arsenicales, así como en la del misspikel, compuesto de hierro, arsénico y azufre, que es el que le suministra en mayor cantidad. El arsénico no abandona los metales sino despues de oxidados; y llegado esté caso, se oxida él tambien para formar el ácido arsenioso que se volatiliza. El vapor que se desprende durante la tostacion, pasa por unos tubos largos colocados horizontalmente, en los cuales se deposita el ácido arsenioso bajo la forma de un polvo farináceo, que se separa de tiempo en tiempo, y sublima nuevamente en vasos de hierro colado; que se componen de dos láminas cóncavas y poco profundas que ajustan exactamente, de las cuales la inferior experimenta un fuego tan fuerte, que el ácido arsenioso que se fija en la superior, llega á medio fundirse, y se convierte en una masa trasparente, incolora, algunas veces amarillenta y vidriosa. Se separa esta masa, despues de fria, golpeando con un martillo, é introduce en el comercio reducida á pedazos mas ó menos gruesos. Estos fragmentos pierden insensiblemente su transparencia del exterior al interior, y adquieren un color blanco lechoso (esto se observa con especialidad en los que se hallan en el comercio, que han sido trasportados desde largas distancias); esta es la causa de que se haya dado al ácido arsenioso el nombre de *arsénico blanco*, *arsenicum album*, con el cual se le conoce en el comercio. Si se rompe un fragmento grande, se halla por lo regular en su interior un núcleo trasparente y vítreo, y se observa tambien que las capas que le envuelven no han perdido completamente su transparencia, lo que manifiesta que este cambio se efectúa gradualmente.

El ácido arsenioso que se encuentra en el comercio es casi puro; pero si queremos convencernos de su pureza, especialmente si se desea conocer la cantidad de óxido antimónico que suele contenerse le pulveriza finamente, se le introduce en un frasco y se añade amoniaco cáustico; se tapa el frasco y se le deja en digestion por

espacio de algunas horas, á una temperatura de $+ 70^{\circ}$ á 80° , agitando con frecuencia. Se decanta despues en otro frasco la disolucion diáfana y caliente, y se la deja enfriar, por cuyo medio cristaliza el ácido arsenioso en octaedros trasparentes, que no contienen amoniaco. Se puede añadir á las aguas madres nueva porcion de ácido arsenioso, disolverle con el auxilio del calor y obtener una segunda cristalización. El líquido que queda es una disolucion de arsenito amónico, en la que se depositan cristales de ácido arsenioso á medida que el amoniaco se evapora, mas es preciso que el desprendimiento se efectúe con lentitud.

El ácido arsenioso es incoloro y casi insípido; pero cuando se aplicase la lengua por bastante tiempo á un pedazo de esta sustancia, se percibe un sabor acerbo y acre, seguido de cierto gusto dulzaino. El peso específico del ácido cristalizado es de 3,699. A la presión ordinaria se volatiliza antes de entrar en fusión. Por el contrario, cuando se le somete con precaucion en un vaso tapado á una temperatura mas elevada, la que no es necesario llegue á el rojo, se funde y convierte en un líquido claro, que despues de frio forma un vidrio incoloro y trasparente. El ácido vitrificado tiene un peso específico mayor que el cristalizado en octaedros; segun Guibourt, es=3,7385. Segun esto, ambos estados nos demuestran que existen dos modificaciones isoméricas diferentes. El ácido que procede de las grandes sublimaciones se presenta siempre vitrificado, á causa del calor que experimenta el vaso superior, el cual se adhiere el producto de la sublimacion. Pero cuando el ácido arsenioso se volatiliza en medio de una corriente de aire, ó en un vaso en el que el aire interior circula de las partes frias á las calientes, se deposita, si la operacion ha durado lo suficiente, en octaedros bien pronunciados, ó si se ha ejecutado con rapidez bajo la forma de un polvo farináceo que, examinado con el microscopio compuesto, está formado de cristalitos octaédricos. Estos cristales, asi como la masa de color blanco de leche en que el ácido arsenioso se convierte insensiblemente, constituyen el estado isomérico que se distingue por su menor peso específico, =3,699. Además, este ácido puede afectar dos formas cristalinas, que no se derivan una de otra, y por lo tanto es dimorfo. Segun Wöhler, se halla algunas veces en el ácido arsenioso obtenido por la tostacion de los minerales de níquel y cobalto arsenicales, unos prismas delgados,

trasparentes, anacarados y algo flexibles, que tienen los ejes paralelos á los dos planos predominantes; cuyos cristales se trasforman en octaedros volviéndolos á sublimar.

El gas del ácido arsenioso carece de color y sabor: el olor á ajos que se percibe es debido á cierta porcion de arsénico que se reduce.

La dimorfia del ácido arsenioso se refiere evidentemente á los dos estados isoméricos, de los cuales el uno se halla representado por el ácido vitrificado, y el otro por el de color blanco de leche. Habíase creído por bastante tiempo que la formacion de este último era debida á la absorcion de cierta cantidad de agua de la atmósfera; pero esperimentos ulteriores han demostrado que solo contiene indicios, y Christison ha hallado que el ácido vitrificado puede permanecer sin alteracion conservándole debajo de agua destilada. Posteriormente Guibourt ha observado esto mismo, y ha hecho ver que el ácido arsenioso posee realmente dos modificaciones isoméricas, que se diferencian, como acabamos de indicar, no solo por su peso específico, sino tambien por sus propiedades químicas. El ácido blanco es mucho mas soluble en el agua; 100 partes de este líquido disuelven á la temperatura ordinaria 0,96 del ácido vitrificado, y 1,25 del opaco; la misma cantidad de agua hirviendo disuelve 9,68 del primero, y 11,47 del segundo, y cuando la temperatura de los líquidos disminuye hasta $+15^{\circ}$, en el que existe el ácido vitrificado retiene 1,78, y el otro 2,9. La disolucion del ácido vitrificado enrojece el papel de tornasol, al paso que la de otro reacciona mas bien como los álcalis. Si se vierte amoniaco cáustico sobre el ácido vitrificado reducido á polvo, este se calienta un poco; pero el agua separa despues todo el amoniaco; así es que tratando este ácido por la potasa no se nota desprendimiento alguno de amoniaco; pero el polvo lavado posee entonces todas las propiedades del ácido opaco. El desprendimiento de calor que se observa en este caso proviene, segun parece, de que el amoniaco determina el tránsito de una modificacion isomérica á otra. H. Rose ha demostrado que disolviendo hasta la completa saturacion el ácido vitrificado en el ácido clorohídrico hirviendo, se obtiene por el enfriamiento el ácido octaédrico, y que si la experiencia se hace en oscuridad, la formacion de cada núcleo de los cristales va acompañada de un rayo luminoso. Si se enfria la disolucion con bastante len-

titud, estos rayos luminosos pueden producirse en el líquido por espacio de 48 horas. Agitando el frasco se acelera la cristalización, y es tan considerable el número de rayos luminosos que se manifiestan, que hasta cierto punto puede llegar á iluminarse el sitio en que se ejecuta el experimento. Ni los cristales que se depositan por este medio, ni el ácido arsenioso opaco disueltos del mismo modo en el ácido clorohídrico hirviendo, manifiestan el menor indicio del fenómeno luminoso durante la cristalización. H. Rose explica este fenómeno y sostiene diciendo que el ácido arsenioso vitrificado se disuelve en el ácido clorohídrico conservando su modificación primitiva, pero que pasa á la otra tan luego como cristaliza en el líquido; y por último que el desprendimiento de luz que se produce por la vía húmeda es igual al que se manifiesta con frecuencia por la vía seca, cuando pasa de una modificación isomérica á otra. Resta todavía por examinar si la forma cristalina prismática pertenece á la modificación del ácido vitrificado.

La solubilidad del ácido arsenioso en el agua ha sido objeto de numerosas investigaciones, las que han dado resultados muy variables. La causa de estas diferencias consiste no solo en la diversa solubilidad del ácido, segun la modificación á que pertenece, sino tambien en que se disuelve con mucha lentitud, y en que cuando se le hierva con mayor cantidad de agua que la que necesita para disolverse, no se disuelve completamente en el espacio de tiempo que se emplea ordinariamente en estas esperiencias. Si creemos entonces que queda aún algo por disolverse, porque el líquido se halla saturado, nos engañamos. A esto es á lo que es preciso atribuir principalmente las diferentes opiniones relativas á la solubilidad del ácido arsenioso en el agua.—Todavía no se sabe con certeza el modo cómo se conduce el ácido arsenioso con el alcohol y el éter. Se disuelve en corta cantidad en los aceites grasos, sin que se alteren; sin embargo, varía su solubilidad segun los aceites. El aceite de ricino es el que mejor le disuelve; sin embargo, 1000 partes de dicho aceite solo disuelven á la temperatura ordinaria 1,33 de ácido arsenioso, y 9 á la de la ebulición. Respecto á los demas aceites, 1000 partes disuelven de 0,6 á 0,8 en frio, y próximamente 1,7 en caliente.

Se puede reducir fácilmente el ácido arsenioso, ya sea solo ó combinado con un álcali, por medio del hidrógeno ó del gas óxido

carbónico; esta reduccion tiene tambien lugar cuando se le hace pasar bajo la forma de vapor sobre ascuas; en cuyo caso se desprende agua y ácido carbónico, y el arsénico metálico se sublima.

El ácido arsenioso es un ácido débil que se combina dificilmente con las bases salificables, con las cuales forma no obstante una clase particular de sales que se denominan *arsenitos*. Se disuelve con mas facilidad y en mayor cantidad en los ácidos que en el agua, y se deposita de las disoluciones saturadas en caliente, sin entrar en combinacion con el ácido que le tenia disuelto. Con el ácido sulfúrico anhidro produce un compuesto volátil, que cuando se condensa forma pequeños cristales; el cual se descompone por el agua, que separa el ácido arsenioso: se dice que está formado de 1 átomo de cada ácido. El ácido arsenioso se une al ácido tártrico como base, y el producto que resulta no se descompone por el agua. Forma con el bi-tartrato potásico una sal doble, al modo que lo verifica el ácido bórico y aun el ácido arsénico.

El ácido arsenioso se compone de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Arsénico.	75,81.	2
Oxigeno	24,19.	3
		...

Su peso atómico es: =1240; y su fórmula, =AsO³ ó As. En estado de gas está formado de 2 volúmenes de gas de arsénico (segun el peso normal), unidos á 3 de oxígeno y el todo condensado en 1; por lo tanto su peso especifico segun el cálculo, resulta ser: =13,705. Mitscherlich ha hallado por la esperiencia que es=13,0. Esta condensacion es enorme. La capacidad de saturacion del ácido arsenioso es igual á los $\frac{2}{3}$ de la cantidad de oxígeno que contiene, ó sea 16,12. En muchos casos forma tambien sales, en las que su capacidad de saturacion es $\frac{1}{3}$ de su oxígeno, ó 8,06; pero estas sales, aun siendo neutras, corresponden á las sobresales.

El ácido arsenioso es uno de los venenos mas violentos y peligrosos, tanto en estado libre como combinado con los álcalis y otras bases, que si bien disminuyen considerablemente su accion, no la destruyen del todo. No tan solo obra como veneno en el hombre y los animales, sino tambien en las plantas, cuando se ponen sus raices en contacto con una disolucion de este cuerpo. Es de todos los venenos el de que se hace mayor abuso; tanto, que en los

países en que es fácil adquirirle, es la sustancia venenosa que suelen dar con mas frecuencia los malvados. El mejor contraveneno es el hidrato de óxido férrico, si se halla exento de álcali, y conserva en el estado gelatinoso, con que se presenta recién precipitado. Usase tambien con el mismo objeto una disolucion completamente saturada de hidrato de óxido férrico en el ácido acético, por cuyo medio resulta una sal básica soluble en el agua. El ácido arsenioso se combina con el óxido férrico, y produce una sal básica insoluble que carece de accion nociva. Todos estos medios deben administrarse sin pérdida de tiempo, y repetir á menudo las dosis.

El ácido arsenioso se encuentra algunas veces en ciertos medicamentos, y á la verdad ha producido con frecuencia efectos peligrosos, que por desconocerse ni aun sospecharse la causa eran incomprendibles. Se le halla en los ácidos sulfúrico y clorohídrico, en el fosfato sódico y en el ácido fosfórico, pero sobre todo en el tártaro emético, del cual nunca he hallado un fragmento que sometido á la llama de reduccion del soplete, deje de desprender el olor á arsénico.

Los métodos para descubrir el menor indicio de ácido arsenioso en los medicamentos ó en las materias orgánicas, en el caso de un envenenamiento, se han perfeccionado hasta tal punto en estos últimos años, que es imposible hallar otra sustancia que pueda extraerse con tanta precision, y reconocer de un modo tan seguro como el arsénico. Describiré detalladamente estos métodos en el último tomo, en el artículo *Análisis*.

El ácido arsenioso se usa ordinariamente en diferentes artes, especialmente en la tintorería, en la fabricacion de telas pintadas y en la del vidrio, con el que se mezcla para convertir en óxido férrico el hierro que existe en los componentes del vidrio, al cual no colora tanto como el óxido ferroso. Usase tambien como medicamento, y sirve para la preparacion de diversos colores. La venta del ácido arsenioso se halla siempre sometida á una vigilancia severa, y solo está permitido el comprarle á aquellos que necesariamente tienen que hacer uso de él por la profesion ó arte que ejercen. Fuera de estos casos, el comprador y el vendedor cargan con una responsabilidad muy severa.

3.º *Ácido arsénico.*

Este ácido, descubierto por Schéele, se obtiene haciendo hervir ocho partes de ácido arsenioso con dos de ácido clorohídrico concentrado de la densidad de 1,2, al que se añaden poco á poco veinte y cuatro partes de ácido nítrico de la de 1,25. Se destila la mezcla en una retorta de vidrio hasta que adquiera la consistencia de jarabe. Se vierte despues el ácido en un crisol de platino, y se le espone á un calor próximo al rojo, en el que se le mantiene por bastante tiempo, á fin de desalojar todo el ácido nítrico. El ácido arsénico preparado por este medio se presenta de color blanco de leche, y carece de agua. Tiene la propiedad, como el ácido fosfórico, de no disolverse sino en parte cuando se le pone en contacto con el agua, y de dejar por residuo un polvo blanco, que termina, sin embargo, por disolverse completamente, sobre todo si se agita el líquido con frecuencia. Espuesto á el calor rojo, una parte del ácido se descompone, y se obtiene una masa fundida, que está compuesta de ácido arsénico y arsenioso, la cual, tratada con agua, deja este último sin disolver. Elevando mas la temperatura, se convierte completamente en oxígeno y ácido arsenioso, que desaparecen.

Si se evapora el ácido arsénico, se convierte en una masa siruposa, que se vuelve opaca y parecida á una sal, cuando se la priva del agua. Cuando el ácido anhidro atrae poco á poco la humedad del aire, forma á cierta época, segun Mitscherlich, unos cristales voluminosos que son mas delicuescentes que el cloruro cálcico. Evaporando una disolucion de ácido arsénico hasta que á $+120^{\circ}$ principie á formar un sedimento, se obtiene, segun Vogel, un líquido espeso, de una densidad de 2,55, que contiene 0,71 de ácido, el cual se le puede enfriar hasta -26° sin que se solidifique ninguna porcion de él. Atrae la humedad del aire, hasta tanto que su densidad desciende á 1,935.

Si se trata la disolucion acuosa de ácido arsénico por el ácido sulfuroso, este le quita parte de su oxígeno para pasar al estado de ácido sulfúrico, y el ácido arsénico se convierte en ácido arsenioso, que se disuelve en el ácido sulfúrico; la accion es mas pronta cuando se calienta el líquido. Usase este método de reduccion en los casos en que se trata de precipitar el arsénico por el sulfido hídrico, que descompone muy fácilmente el ácido arsenioso, al

paso que lo hace con dificultad é incompletamente respecto á el ácido arsénico.

El ácido arsénico se disuelve fácilmente en el alcohol. Los aceites grasos solo disuelven una cantidad insignificante. 1000 partes de aceite, tan solo disuelven en frio 0,2 de ácido arsénico, y 1 á la temperatura de la ebulicion, que se descompone en parte. Segun Heimpel y Grundner, 1000 partes de aceite de adormideras disuelven 27 á la temperatura de la ebulicion, ínterin que el de ricino disuelve 34.

El ácido arsénico es todavía mas venenoso que el anterior. Es muy enérgico, tanto que con el auxilio del calor desaloja de sus combinaciones á todos los ácidos volátiles. En el reino mineral se encuentran varios arseniatos térreos y metálicos, los cuales constituyen una especie mineral particular.

El ácido arsénico está formado de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Arsénico	65,28	2
Oxígeno	34,72	5

Peso atómico, =1440,084; fórmula, =AsO⁵ ó $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{As}}}$. Su capacidad de saturacion es $\frac{2}{5}$ del oxígeno que contiene, ó 13,888.

Mitscherlich ha demostrado que entre los ácidos fosfórico y arsénico existen las mismas relaciones que se observan en los ácidos sulfúrico y selénico. Si se les satura por unas mismas bases producen sales que afectan igual forma cristalina, ó lo que es lo mismo son isomorfas; el modo como se conducen estos dos ácidos, es lo que precisamente condujo á Mitscherlich á fundar la doctrina tan importante para la teoría química, del isomorfismo de los cuerpos que tienen una composicion análoga.

ARSENIUROS DE HIDRÓGENO.

El arsénico se combina con el hidrógeno en dos proporciones.

1.º *Arseniuro de hidrógeno sólido.*

Segun H. Davy, se obtiene este cuerpo siempre que, en la descomposicion del agua por medio de la electricidad, se emplea el arsénico como conductor negativo; en cuyo caso, en vez de desprenderse el hidrógeno se combina con el arsénico, y el compues-

to que resulta se separa del metal bajo la forma de copos de color de castaña. Soubeiran no ha podido obtenerle por este medio. Gay-Lussac y Thénard han demostrado que se produce en gran cantidad cuando se disuelve el arseniuro potásico en agua, así como ya hemos visto se forma el fosfuro de hidrógeno sólido disolviendo el fosfuro potásico en agua. Se habia tambien indicado que podia obtenerse esta combinacion descomponiendo el gas arseniuro trihídrico por medio del cloro ó del aire atmosférico. En este caso se forma, á la verdad, un precipitado semejante de color de castaña, pero no es otra cosa que arsénico muy dividido. Puede desecarse el arseniuro de hidrógeno sólido sin que experimente alteracion, y calentarle hasta el rojo pardo en medio del nitrógeno sin que se descomponga. Cuando se le calienta en el gas oxígeno, hay produccion de luz, y se forma agua y ácido arsenioso. Segun Soubeiran, este compuesto se halla probablemente formado de 1 equivalente de arsénico y 2 de hidrógeno= AsH_2 ; pero las esperiencias que han conducido á semejante químico á este resultado, no son bastante decisivas.

2.º *Arseniuro trihidrico.*

(*Gas hidrógeno arseniado.*)

Este cuerpo fué descubierto por Schéele. Se le prepara, segun Soubeiran, calentando en una retorta de grés partes iguales de zinc finamente granulado, y arsénico en polvo; al combinarse los dos metales, se eleva la temperatura lo suficiente para que la masa se funda. Se rompe la retorta, se separa la masa, y despues de reducirla á polvo fino, se la introduce en un aparato apropiado para desprender gases, y se la rocía con ácido sulfúrico diluido en tres veces su peso de agua, á fin de que se produzca el gas arseniuro trihidrico. El gas obtenido por este medio no contiene hidrógeno libre ni ningun otro gas. Thénard prescribe fundir juntamente tres partes de estaño y una de arsénico, mezclar esta aleacion con arsénico en polvo, añadir á la mezcla ácido clorohídrico concentrado, y calentarla en un aparato conveniente. Serullas propone como el medio mas fácil para obtener este gas, que se mezclen dos partes de sulfuro antimónico con igual cantidad de sobretartrato potásico, y una parte de ácido arsenioso, que se introduzca la mezcla

en un crisol, se la tape y esponga por espacio de dos horas á un calor rojo-cereza. Se obtiene una masa metálica que produce gas arseniuro trihídrico, cuando se vierte agua sobre ella; por lo tanto es preciso no tocarla con las manos mojadas, y conservarla en vasos bien secos. Para obtener con esta aleacion gas arseniuro trihídrico perfectamente puro, basta introducir una corta cantidad en una campana invertida llena de agua privada de aire por la ebullicion; el gas se produce poco á poco, y queda retenido en la campana. El método de Soubeiran es, de todos los indicados, por el que se consigue un resultado seguro. El gas arseniuro trihídrico que se obtiene por el método de Thénard, sale mezclado con mucho hidrógeno libre. Se obtiene tambien este gas impuro, disolviendo el zinc en una disolucion de ácido arsenioso en el ácido sulfúrico diluido. El zinc se oxida en este caso á espensas del ácido arsenioso y del agua, interin que el arsénico y el hidrógeno que se hallan en estado naciente, se combinan para dar origen al gas arseniuro trihídrico, que resulta mezclado con el exceso de hidrógeno. Siempre que se añade zinc á una disolucion ácida que contenga el menor indicio de ácido arsenioso, se forma el gas arseniuro trihídrico, cuya presencia puede reconocerse por muchos medios, como diré en otro lugar, y en esto es precisamente en lo que se funda uno de los métodos por el cual se demuestra la presencia de la menor cantidad de ácido arsenioso que puede existir en una disolucion.

El arseniuro trihídrico es un gas permanente á la temperatura ordinaria de la atmósfera, pero espuesto á un frio de -40° , se condensa y forma un liquido diáfano parecido al éter, el cual se convierte nuevamente en gas á una temperatura poco superior. Si se conserva este gas en vasos secos y bien tapados, no experimenta alteracion. Tiene un olor fétido sumamente desagradable, que difiere algo de el del arsénico. Segun Dumas, su peso específico, en estado de pureza, es de 2,695. Tal como se le obtiene por la disolucion del estaño arsenical, su densidad es 0,5. Es muy venenoso y mata los animales que le respiran, aun cuando solo se halle $\frac{1}{10}$ en el aire. Los que han hecho experiencias con este gas, y han respirado las cortísimas cantidades que casi es imposible evitar se desprendan de los aparatos, han experimentado ansiedad, laxitud, vértigos, náuseas, vómitos y constipaciones de las mas tenaces; accidentes contra los cuales se usa la infusion caliente de té y el agua satu-

rada de sulfido hídrico. El gas arseniuro trihídrico no tiene propiedades ácidas; por consiguiente no enrojece el papel de tornasol, ni altera ninguno de los reactivos comunes que proceden del reino vegetal. El agua privada de aire disuelve $\frac{1}{6}$ de su volúmen; pero cuando se le conserva sobre agua que contiene aire, se deposita poco á poco el arsénico bajo la forma de un polvo de color negro ó pardo oscuro, en el que Vogel sospechaba la presencia de cierta cantidad de sub-óxido, y por último solo queda el gas hidrógeno libre que se hallaba en un principio mezclado con el gas arseniuro trihídrico. Mezclándole con el gas oxígeno ó el aire atmosférico, se le puede inflamar; bien sea por la chispa eléctrica, ó por un cuerpo inflamado, y se quema con detonacion. Si la cantidad de oxígeno que se ha puesto es pequeña, solo se quema el hidrógeno, y el arsénico se precipita en estado metálico. Cuando se mezcla una parte de gas arseniuro trihídrico con cinco de gas oxígeno, ó con cuatro á seis de aire atmosférico, y se trata de inflamar el todo, no hay combustion. Si se hace salir el gas arseniuro trihídrico mezclado con hidrógeno por un tubo estirado á la lámpara y se les inflama, se observa que arden con una llama verdosa; si el primero de estos dos gases se halla en bastante cantidad, se forma un humo blanco visible, que es ácido arsenioso. Cuando se coloca en medio de la llama un fragmento de porcelana barnizada, solo se quema el hidrógeno, y el arsénico que se separa se deposita sobre la porcelana, la cual se cubre de una película negra que por lo general tiene un brillo metálico, del mismo modo que se fija el carbon sobre la hoja de un cuchillo cuando se la aproxima á la llama de una luz. Cuanto mayor es la cantidad de hidrógeno libre que contiene el gas, tanto mejor se separa el arsénico, y se deposita en estado metálico sobre el pedazo de porcelana frio, de suerte, que en pocos instantes se cubre de una mancha negra, indicio de que existe una cortísima cantidad de gas arseniuro trihídrico, que es casi imposible reconocer por el olor; despues se dirige la llama á otro punto. Basta disolver una cantidad casi imponderable de ácido arsenioso en el ácido que actúa sobre el zinc, para producir en la porcelana una mancha negra. Este es uno de los ensayos mas sensibles de que comunmente hacemos uso para demostrar la presencia del ácido arsenioso, el que se conoce con el nombre de *ensayo de Marsh*, porque este químico fué el primero

que descubrió, que no solo se obtiene en este caso el gas arseniuro trihidrico, sino que se puede tambien, por medio de estas manchas, demostrar la existencia del arsénico en el gas. Cuando se calienta el azufre, el fósforo, el estaño, el potasio, el sodio, etc., en el gas arseniuro trihidrico, estos cuerpos se combinan con el arsénico, y queda gas hidrógeno puro. Haciendo pasar este gas por un tubo ligeramente enrojecido, se reduce á sus elementos; el arsénico se condensa en las partes frias del aparato, y el hidrógeno se desprende. Sin embargo, para que la descomposicion sea completa, es preciso que se encuentre enrojecida una gran parte del tubo; pues de lo contrario, la porcion del gas que atraviesa por el centro de él, no se descompone por faltarle el calor suficiente. Cuando se introduce gas cloro en una campana llena de gas arseniuro trihidrico colocada en el baño de mercurio, se observa que cada burbuja de gas que entra en la campana se inflama; se forma ácido clorohidrico, y se produce un humo de color pardo, que es arsénico metálico muy dividido.

Los álcalis cáusticos no absorben el gas arseniuro trihidrico en mayor cantidad que el agua pura; no le alteran la infusion de agallas, el gas sulfido hidrico, ni los sulfuros alcalinos. Pero segun las esperiencias de Stromeyer, le descomponen el ácido nítrico, el agua régia, el agua saturada de cloro y el ácido sulfúrico hirviendo: los productos de la descomposicion varian segun la naturaleza de los reactivos que se han empleado, y segun la proporcion de los principios oxidantes, y consisten en agua y arsénico, y en los ácidos arsenioso ó arsénico. Los ácidos clorohidrico, fosfórico, acético, etc., no ejercen accion sobre él. Reduce todas las sales y óxidos metálicos que tienen poca afinidad para el oxígeno; el arsénico se separa, unas veces en estado metálico y otras en el de ácido arsenioso. Segun Soubeiran, este gas no descompone por la via húmeda las sales que forman los metales que se disuelven en los ácidos con desprendimiento de hidrógeno. Precipita de sus disoluciones los metales nobles, tales como la plata y el oro; los elementos del gas se oxidan, y los compuestos que resultan quedan disueltos. Por el contrario, puesto en contacto con las disoluciones de los metales comunes, el hidrógeno es el que únicamente se oxida, y el arsénico se precipita con el metal reducido por el hidrógeno. El mejor reactivo para apreciar la pureza del gas es una disolucion de sulfato cúprico: si contiene hi-

drógeno libre, este no es absorbido. Entre las sales metálicas que descomponen este gas, la mas notable es el cloruro mercúrico (sublimado corrosivo); en razon á que por medio de ella se puede descubrir el gas arseniuro trihidrico, aun cuando solo exista $\frac{1}{10000}$

en una mezcla gaseosa. En el momento que se ponen en contacto estos dos cuerpos, se separa una película de ácido arsenioso mezclado con cloruro mercurioso; la cual se cubre despues de una capa metálica compuesta de mercurio y arsénico, que poco á poco adquiere un color mas oscuro. Cuando cesa la reaccion entre el gas y el liquido queda gas hidrógeno puro, y el arsénico se halla trasformado en ácido arsenioso, que queda disuelto si la cantidad de sal mercúrica ha sido suficiente; en el caso contrario, la descomposicion del gas es incompleta, y agitando entonces el liquido se obtiene una amalgama de arsénico. Sin embargo, segun las investigaciones de H. Rose, el precipitado que forma el gas arseniuro trihidrico en una disolucion de cloruro mercúrico, en tanto que esta contiene aún cloruro sin descomponer, tiene una composicion diferente que la que indican Stromeyer y Soubeiran. Rose asegura que el precipitado es un compuesto insoluble de una amalgama de arsénico y de cloruro mercúrico. La descomposicion es instantánea, si la disolucion está concentrada. Si despues que el cloruro mercúrico se ha precipitado de la disolucion, se agita el precipitado con gas arseniuro trihidrico, el cloruro mercúrico que contiene se descompone, y resulta una combinacion formada de 1 equivalente de arsénico y 3 átomos de mercurio.

Cuando se hace pasar una corriente de gas arseniuro trihidrico por un óxido metálico enrojécido, este se reduce y el arsénico se une al metal. El arsénico se separa completamente por este medio; de suerte que se puede determinar por la balanza la cantidad que existia, si se ha pesado de antemano el óxido. La porcion de óxido que se halla primero en contacto con el gas, absorbe el arsénico antes que se propague la descomposicion en el interior de la masa. Si se hace uso con este objeto del óxido cúprico, el metal adquiere un color blanquecino, y se observa distintamente hasta dónde llega la porcion que se ha trasformado en arseniuro de cobre. Esta propiedad nos conduce á un método seguro y fácil para separar el arsénico del hidrógeno que se halla mezclado con el

gas arseniuro trihídrico. La menor porcion de arseniuro de cobre tratada al soplete con carbon y un poco de carbonato sódico desprende el olor característico del arsénico. Calentando hasta el rojo los metales reducidos, en una corriente de gas arseniuro trihídrico, ó en una mezcla de este gas con el hidrógeno, absorben tambien completamente el arsénico. Si el gas está exento de un exceso de hidrógeno, dos volúmenes de gas arseniuro trihídrico darán tres de gas hidrógeno puro, así como sucede con el gas amoniaco y el gas fosfuro trihídrico.

El gas arseniuro trihídrico está formado de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En equivalentes.</i>	<i>En átomos.</i>
Arsénico.	98,05.	1.	2
Hidrógeno	1,95.	3.	6

Peso del equivalente, = 977,523; fórmula, = AsH_3 . Se compone de 1 volumen de gas de arsénico, y 3 de gas hidrógeno, condensados en 2. El peso específico, calculado por lo que antecede, es = 2,7, el que está exactamente conforme, en lo posible, con el resultado que ha obtenido Dumas averiguando directamente su peso. Si en la reduccion de las sales metálicas por el gas arseniuro trihídrico se oxida únicamente el hidrógeno, el compuesto que resulta está formado de 3 átomos de metal y 1 equivalente de arsénico. El precipitado que produce el gas arseniuro trihídrico en una disolucion de cloruro mercúrico, antes de que se deposite totalmente este, se compone, segun las esperiencias de H. Rose, de $\text{Hg}^3\text{As} + 3\text{HgCl}$, en el que Hg indica un átomo de mercurio.

El alcohol y el éter no alteran el gas arseniuro trihídrico. Los aceites grasos absorben una corta porcion, y adquieren por esta causa un color mas oscuro y mayor consistencia. Entre los aceites volátiles, el de trementina ejerce una accion notable sobre él; se vuelve espeso y lechoso, enrojece el papel de tornasol, y deja depositar una infinidad de cristalitos blancos, que cuando se les echa sobre las ascuas, esparcen á la vez el olor del arsénico y el de la trementina.

SULFUROS DE ARSÉNICO:

El arsénico, así como el selenio y el fósforo, se pueden fundir en todas proporciones con el azufre. Este último adquiere un color

mas oscuro, y después de frio permanece blando por bastante tiempo: si se le tritura se obtiene un polvo de color amarillo mas intenso que el del azufre, el cual es tanto mas hermoso cuanto mayor es la cantidad de arsénico que contiene. Cuando se destila esta mezcla, pasa primero azufre, y después, el producto abunda cada vez mas en arsénico. Esto no prueba que el azufre y el arsénico no se combinen en proporciones fijas, y sí solo que todas las combinaciones definidas entre estos dos cuerpos son solubles en el azufre fundido. Hasta el dia conocemos cinco compuestos definidos de azufre y arsénico.

1.º Sulfuro negro de arsénico.

Se obtiene digiriendo el sulfuro rojo, ó rejalgar, en una disolución de potasa cáustica; el rejalgar se convierte en un polvo negro, algo pardusco, el cual después de lavado y desecado tiene alguna semejanza con el sobreóxido plúmbico de color de pulga. Calentado en un aparato destilatorio se descompone; se sublima primero sulfuro de arsénico y después arsénico metálico. Espuesto al aire no experimenta alteracion á la temperatura ordinaria, pero se inflama con facilidad á otra inferior á $+100^{\circ}$: Está constituido de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En equivalentes.</u>
Arsénico.	96,56.	6.
Azufre.	3,44.	1

Peso atómico, = 5841,67; fórmula, = As_6S ó As^6 . Se ignora si se descompone cuando se trata de combinarle con otros cuerpos.

Sulfido hipoarsenioso.

Existe en el reino mineral, y se le conoce con el nombre de *rejalgar*. A veces se le halla cristalizado, tal como en Kapnick en Transilvania, bajo la forma de un prisma romboidal con eje doble. Se puede preparar artificialmente mezclando muy bien 1 equivalente de arsénico con 2 átomos de azufre, ó 2 equivalentes de ácido arsenioso con 5 átomos de azufre, y fundiendo el todo en un vaso destilatorio. En este último caso, 3 átomos de azufre se con-

vierten en gas ácido sulfuroso, que se desprenden, y quedan 2 equivalentes de sulfido-hipoarsenioso. Resulta perfectamente puro siempre que las materias de que se ha hecho uso no sean impuras. Despues de enfriado, es duro, frágil, opaco y tiene un hermoso color rojo, al que debe la denominacion con que se le conoce de *rubi de arsénico*.

Está formado de: *En cien partes.* *En equivalentes.*

Arsénico.	70,03	$\frac{1}{2}$
Azufre.	29,97	2

Peso del equivalente, = 1342,44; fórmula, = AsS^2 ó As . Cuando se disuelve en la potasa cáustica, se forma arsenito é hiposulfoarsenitos potásicos en la relacion de KAs por 3KAs . Pero como en el arsenito potásico, 1 átomo de oxígeno que no puede ser reemplazado por el azufre se ha combinado con el arsénico, es preciso que éste se separe de su azufre y que resulte por cada

$\text{KAs} + 3\text{KAs}$ un átomo simple de arsénico eliminado, que se une en-

tonces á As para formar un grado inferior de sulfuracion. Para que

resulte por este medio 1 átomo de As^6 , se necesitan 50 átomos

de As , en cuyo caso se forman 11 átomos de KAs y 33 de As^6 . El

rejalgam puede combinarse con las sulfobases y producir sales par-

ticulares; las cuales son por lo comun poco solubles en el agua. Su

capacidad de saturacion es igual á la mitad del azufre que contiene.

El rejalgam se usa en la preparacion de lo que se conoce con el

nombre de fuego indio blanco, que se obtiene mezclando exacta-

mente 24 partes de nitro, 7 de flor de azufre y 2 de rejalgam, é in-

flamando despues el todo: el fuego que se produce es enteramente

incoloro. Habiendo llenado con esta mezcla una vasija apropiada de diez pulgadas de diámetro, se la inflamó en la orilla del mar, y dió una luz visible desde la distancia de la costa de cuarenta leguas marinas. Se usa algunas veces en los teatros para producir fuegos de un resplandor extraordinario.

2.º Se obtiene precipitando una disolución de ácido arsenioso en el ácido clorohídrico por medio del gas sulfido hidrico. El precipitado que se forma tiene un hermoso color amarillo cetrino y es insoluble en los ácidos; si bien el ácido nítrico y el agua régia le descomponen. Si se le calienta en vasos cerrados principia por fundirse y despues se sublima; ejecutando esta operación en vasos abiertos, se quema con una débil llama azulada, y esparce un humo blanco y el olor del ácido sulfuroso. Cuando se le introduce en un matraz y espone á la acción del calor, se sublima un poco de ácido arsenioso, que se forma á espensas del aire contenido en el vaso. Este sulfido se encuentra cristalizado en la naturaleza, formando masas compuestas de láminas amarillas, brillantes y flexibles; á veces se halla mezclado con cortas cantidades del anterior. Su forma cristalina es, como la del rejalgár, un prisma romboédrico; pero solo tiene una ranura, que indica el crucero de las láminas.

El sulfido arsenioso producido por el gas sulfido hidrico es, hasta cierto punto, soluble en el agua, á la que comunica un color amarillo. El mejor medio para preparar esta disolución consiste en descomponer una disolución acuosa de ácido arsenioso por el gas sulfido hidrico. Sin embargo esta disolución quizá no es mas que una simple suspensión de partículas transparentes; porque se observa que el sulfuro de arsénico se separa poco á poco y se precipita. Las esperiencias hechas por Pfaff hacen sospechar que cuando el gas sulfido hidrico principia á ejercer su acción, se forma un compuesto de ácido arsenioso y sulfido arsenioso; lo que es tanto mas probable cuanto que lo mismo se nota con el antimonio. Esto merece se hagan nuevas investigaciones; pues sucede á menudo que por medio del ácido clorohídrico se separa ácido arsenioso de los precipitados de sulfido arsenioso. Si al ejecutar la precipitación se ha empleado un exceso de sulfido hidrico, y se deja el líquido en reposo en un frasco tapado, solo se obtiene sulfido arsenioso. Lo mismo sucede si se mezcla el líquido con ácido clorohídrico; á causa de que el ácido arsenioso se halla retenido por este último hasta tanto que se descompone. El líquido ácido que queda despues de la precipitación

tiene un color amarillento, y cuando se le evapora, se enturbia á causa de un poco de sulfuro de arsénico que se deposita completamente, en tanto que el líquido se descolora.

El sulfido arsenioso es uno de los sulfidos mas poderosos; absorbe el gas amoniaco y se convierte en un polvo de color amarillo bajo; se disuelve en todos los líquidos alcalinos, y desaloja en caliente el ácido carbónico de los carbonatos alcalinos cuando están disueltos, formando sulfoarsenito y arsenito potásicos que quedan en disolucion; como manifestaremos más estensamente al hablar de las sulfosales.

El sulfido arsenioso se compone de:

En cien partes.

En equivalentes.

Arsénico.	60,90.	1
Azufre.	39,10.	3

Peso atómico, = 154,579; fórmula, = AsS_3 ó As . (Su capacidad de saturacion es $\frac{2}{3}$ de la cantidad de azufre que contiene. No es tan venenoso como el ácido arsenioso; por esto se consigue á veces combatir los síntomas de envenenamiento producidos por este último, administrando el agua saturada de sulfido hídrico; pero con todo, como ya hemos dicho, es venenoso. Hace parte de lo que se conoce con el nombre de *rúsmia Turcorum*, especie de jabon que se usa como depilatorio.

4.º Sulfido arsénico.

Se prepara precipitando una disolucion algo concentrada de ácido arsénico por el gas sulfido hídrico, ó descomponiendo, por medio de este gas, una disolucion concentrada de arseniato potásico y precipitando la sulfosal que resulta por el ácido clorohídrico. Se obtiene un precipitado tan parecido al sulfido anterior, que sería muy difícil distinguirlo á la simple vista, si no fuese porque su color es mas claro. Es mucho menos fusible que el azufre, y despues de haber experimentado la fusion tiene un color rojizo mas oscuro. Se sublima sin sufrir alteracion, y resulta una masa espesa de color rojo que tira á pardo, que carece de aspecto cristalino; dicha masa despues de fria, es trasparente y tiene un ligero color amarillo rojizo. Si antes de fundirle se le hierve con alcohol, este sepa-

ra cierta porcion de azufre, que cristaliza por el enfriamiento, y el sulfido adquiere un color mas oscuro. Si estando todavía húmedo, se le coloca sobre papel de tornasol al que se hace llegar vapor acuoso, le enrojece: cuando se le hierve con la tintura de tornasol, esta se enrojece, pero recobra casi siempre su color primitivo por el enfriamiento. Los hidratos alcalinos, el amoniaco concentrado (cuando está diluido deja un residuo de azufre) y los hidratos de las tierras alcalinas le disuelven. Descompone los sulfhidratos desprendiéndose el gas sulfido hidrico con efervescencia, y cuando se hierve con los carbonatos y bicarbonatos, desaloja el ácido carbónico con tanta mas facilidad, cuanto mas concentrado está el líquido.

El sulfido arsénico está formado de:

En cien partes. *En equivalentes.*

Arsénico. 48,3.

Azufre. 51,7.

1

Su capacidad de saturación es $\frac{2}{5}$, y por lo regular $\frac{3}{5}$ de la cantidad de azufre que existe en él.

Persulfuro de arsénico.

Este cuerpo, que es el grado mayor de sulfuración del arsénico, se obtiene precipitando una disolucion neutra de sulfoarseniato potásico ó sódico por medio del alcohol, filtrando el líquido y separando por la destilacion la mitad, ó á lo más los dos tercios del alcohol. Cuando se enfria el líquido con lentitud parece como que se trasforma todo él en grupos de laminitas cristalinas, amarillas y brillantes, aunque su cantidad en peso sea muy corta. Estas laminitas contienen siempre pequeñas porciones de sulfuro potásico ó sódico y se funden casi con tanta facilidad como el azufre. El líquido que queda, abandonado á la evaporacion espontánea, deposita con frecuencia un grado inferior de sulfuración del arsénico, que tiene un color rojo.

El persulfuro de arsénico se compone de:

En cien partes. *En equivalentes.*

Arsénico. 20,61.

Azufre. 79,39.

1

18

El peso del equivalente es=4561,054; y la fórmula, =AsS¹⁸. Segun esto contiene 1½ veces tantos átomos de azufre como el persulfuro de fósforo.

Fosforo de arsénico.

Cuando se funde en una retorta de vidrio ó debajo del agua, una mezcla formada de partes iguales de fósforo y arsénico, se combinan con facilidad ambos cuerpos, y resulta una sustancia negra, brillante y quebradiza, que es preciso conservarla debajo del agua.

Cloruro de arsénico.

Si se espone á la accion del fuego en un vaso destilatorio una mezcla de arsénico y cloruro mercurioso, se obtiene un sublimado de color pardo oscuro, que visto en capas delgadas parece pardo ó rojo, y queda por residuo una amalgama de arsénico. El sublimado es insoluble en el agua y en los ácidos diluidos. La potasa cáustica separa el ácido arsenioso, y se forma cloruro potásico y amalgama de arsénico. Contiene una cantidad menor de cloro que la que corresponde al oxígeno del ácido arsenioso. Segun una análisis de Capitaine, este cuerpo debe estar formado de 1 equivalente de cloruro mercurioso y otro de arsénico, composicion que la creo inverosímil. Es mas probable que esté formado de 1 átomo de amalgama de arsénico y otro de cloruro mercurio, = HgAs + HgCl.

Clorido arsenioso.

Se forma siempre que se quema espontáneamente el arsénico en el gas cloro á la temperatura ordinaria. Se obtiene tambien destilando una mezcla compuesta de una parte de arsénico y seis de cloruro mercurio, ó, segun L. Gmelin, destilando el ácido arsenioso con sal comun y un exceso de ácido sulfúrico concentrado. El resultado es un líquido incoloro, oleaginoso y muy pesado, que humea al aire, no se solidifica ni aun á -29º y hierve á +132º. Segun Dumas, su gas tiene una gravedad específica de 6,3.

El clorido arsenioso está compuesto de:

En cien partes. En equivalentes.

Arsénico	41,45	1
Cloro	58,55	3

Peso del equivalente, =2268,04. En estado de gas se compone de

1 volúmen de gas de arsénico y 3 de cloro, condensados en 2; y según esto, calculando su peso específico, resulta ser=6,258. El agua le descompone y se forma ácido arsénico y clorohídrico. Disuelve el azufre y el fósforo con el auxilio del calor, pero se separan por el enfriamiento. Absorbe hasta diez veces su volúmen de gas oxí-clorido carbónico, el que se desprende en estado de gas cuando se añade agua á el líquido. Se combina con el aceite comun, con el de trementina y la colofonia.—Se ignora si existe un clorido correspondiente al ácido arsénico; no se le puede obtener destilando la sal comun con el arseniato potásico y el ácido sulfúrico.

Segun H. Rose, el clorido arsenioso se puede combinar en dos proporciones con el clorido de azufre. Una de estas combinaciones se obtiene esponiendo á la temperatura ordinaria el sulfido hipoarsenioso á la acción de una corriente lenta de cloro seco; por cuyo medio el sulfido absorbe el gas cloro, y resulta un líquido de color pardo, que no se une con mayor cantidad de cloro; al menos esta union no se efectúa sin la influencia del calor ó de la luz radiante. La otra combinacion se prepara del mismo modo con el sulfido arsenioso, y se parece enteramente por su aspecto al compuesto anterior. La primera se compone de $\text{AsCl}^3 + 2\text{SCl}$, y la segunda de $\text{AsCl}^3 + 3\text{SCl}$. Puestas ambas en contacto con el amoniaco le absorben en bastante cantidad. El agua las descompone; se separa azufre, y se forman los ácidos sulfúrico, sulfuroso y arsenioso.

Bromido arsenioso.

Segun las esperiencias de Serullas, cuando se pone en contacto el arsénico y el bromo, se combinan con desprendimiento de luz. Se añade poco á poco el arsénico pulverizado al bromo, y cuando por la adición del primero de estos cuerpos no se nota deflagración, se destila la masa. El bromido pasa bajo la forma de un líquido incoloro ó ligeramente amarillento, y cristaliza en el recipiente. Es sólido á una temperatura inferior á $+20^\circ$, y se liquida entre $+20^\circ$ y $+25^\circ$: hierve á $+220^\circ$. Cuando se condensa su vapor por el enfriamiento cristaliza en prismas largos. Espuesto al aire apenas espárce vapores, pero atrae la humedad. En contacto con una masa considerable de agua se trasforma en ácido arsenioso que se precipita, y en ácido bromohídrico que queda disuelto.

El bromido arsenioso está formado de :

En cien partes. *En equivalentes.*

Arsénico.	24,26	1
Bromo.	75,74	3
Peso del equivalente, = 3875,0; fórmula, = AsBr ³ .					

Iodido arsenioso.

Puede obtenerse por la via seca y por la via húmeda. Se introduce en una retorta que tenga el cuello largo una mezcla de 1 parte de arsénico y 3 de iodo, se coloca la retorta en baño de arena, de modo que toda la panza se halle cubierta, y se la calienta hasta que se combinen ambos cuerpos, y se volatilice el compuesto que resulta. El iodido arsenioso se condensa en la bóveda y cuello de la retorta, bajo la forma de láminas brillantes de color rojo de ladrillo. Para obtener este compuesto por la via húmeda se digieren, según Plisson, tres partes de arsénico finamente pulverizado, con diez de iodo y ciento de agua, mientras que se percibe olor de iodo. Se decanta el líquido claro y se evapora, y cuando llega á cierto grado de concentración puede producir unos cristales rojos de iodido arsenioso. Para que resulte anhidro, hay que evaporarle hasta sequedad, y fundir despues la masa salina; la cual despues de enfriada tiene un color rojo de ladrillo y fractura cristalina. Se le puede sublimar en su mayor parte sin que se descomponga. El iodido arsenioso se combina con mas iodo, en una proporción todavía desconocida. Puesto en contacto con mucha agua se disuelve sin dejar residuo; pero si la cantidad es pequeña se descompone, y se forma ácido iodohídrico que queda disuelto, y unas escamas blancas y cristalinas, compuestas de agua, de ácido y iodido arseniosos, en proporciones que, según Plisson, varían. Cuando se espone esta combinación á un calor suave pierde su agua y adquiere un color amarillo; elevando la temperatura, se sublima primero el iodido arsenioso, y despues el ácido arsenioso. El iodido arsenioso, disuelto hasta la saturación en el alcohol hirviendo, se deposita por el enfriamiento en cristales de color rojo oscuro; pero tanto estos cristales como los obtenidos por la via húmeda, se hallan mezclados con algo de ácido arsenioso. La mayor parte del iodido arsenioso que se disuelve por medio del alcohol, lo está á

espensas de los elementos de este, que se han trasformado en otras combiciones; así es que evaporando el alcohol, no se le puede obtener ya en estado de iodido.

El iodido arsenioso se halla formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En equivalentes.</u>
Arsénico.	16,55	1
Iodo	83,45	3

Peso del equivalente, =5678,58; fórmula, =AsI³. Se ha principiado á usar en medicina este compuesto al exterior para combatir los cánceres.

Fluorido arsenioso.

Se prepara destilando una mezcla formada de 5 partes de espato fluor, 4 de ácido arsenioso y 10 de ácido sulfúrico concentrado; se obtiene un líquido fumante, incoloro, que por la acción del agua se transforma en ácido hidrofuoarsenioso y en ácido arsenioso. El vidrio le descompone totalmente: se desprende gas fluorido silícico y queda ácido arsenioso. Unverdorben, que es el primero que ha estudiado este cuerpo, ha hallado que su peso específico es de 2,73. Hierve á +63°, y está constituido de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En equivalentes.</u>
Arsénico.	57,27	1
Fluor.	42,73	3

Peso del equivalente, =1641,49; fórmula, =AsF³. El fluorido arsenioso absorbe el gas amoniaco, y forma un compuesto sólido, que se sublima sin experimentar alteracion. El ácido hidrofuoarsenioso que hemos indicado es un compuesto de fluorido arsenioso y ácido fluorhídrico, el cual todavía no ha sido bien examinado. Saturando perfectamente el ácido fluorhídrico con las bases salificables, se obtienen compuestos de fluoruro y fluorido arseniosos, en una proporcion que aún no se ha determinado.

Hasta el presente no se ha podido obtener ningun compuesto arsenical con el *cianógeno*.

El arsénico se combina con el *carbono* y el *hidrógeno*, y da origen á un radical compuesto llamado *Kakodila*, =C⁶H¹²As; el cual se le puede obtener aislado. Este radical tiene mas analogía, res-

pecto á los compuestos que forma, con los radicales simples, que ningun otro de los radicales compuestos. Se obtiene en estado de óxido kakodílico mezclando el acetato sódico anhidro con el ácido arsenioso, introduciendo el todo en una retorta y esponiéndola á una temperatura elevada. Le describiremos á lo último de la *Química vegetal* entre los productos de la destilacion seca.

Seleniuro de arsénico.

Se obtiene disolviendo el arsénico metálico en el selenio fundido. El compuesto que resulta es negro, muy fusible y menos volátil que los cuerpos que le constituyen; de suerte que el exceso de uno ú otro se puede separar por la sublimacion. Hierve á un calor rojo, y se sublima un cuerpo que parece ser perseleniuro de arsénico; si el residuo sigue espuesto á un calor rojo naciente, permanece en fusion tranquila, y termina por destilar bajo la forma de gotas, cuando se eleva la temperatura hasta el rojo blanco. Despues de frio tiene un color negro algo pardusco, superficie especular, y la fractura vítrea y brillante.

ARSENIUROS METÁLICOS.

El arsénico se combina fácilmente con los metales haciendo quebradizos á los que son maleables, y mas fusibles á los que lo son poco.

Arseniuros de potasio y de sodio.

El arsénico se une fácilmente al potasio y sodio con desprendimiento de mucho calor. El arseniuro que resulta se descompone por su contacto con el agua, y se produce potasa ó sosa, gas arseniuro trihidrico que se desprende, y arseniuro de hidrógeno sólido que se separa en forma de copos de color pardo.

El arsénico descompone al parecer las bases salificables enérgicas. Si se hierve arsénico con una disolucion concentrada de potasa, el metal se acidifica cuando llega á cierto grado de concentracion, y se desprende gas hidrógeno. Fundiendo en una retorta arsénico finamente pulverizado con hidrato potásico, se desprende primero un poco de gas hidrógeno, la masa se hincha, adquiere interiormente un color negro, y exteriormente pardo, á causa de que el calor es mucho mayor en este punto: el resultado es una

mezcla de arseniato potásico y de arseniuro de potasio; la cual humedecida con agua se esfolia, y desprende por algunos instantes gas arseniuro trihídrico. La masa se halla formada en este caso de potasa, arseniato potásico y arsénico. Estos fenómenos fueron observados la primera vez por Gehlen, el cual se halló espuesto á la accion de este gas cuyo desprendimiento no esperaba, y fué victima de esta esperiencia, despues de ocho dias de horribles padecimientos. Las esperiencias de Gay-Lussac han confirmado los resultados obtenidos por Gehlen. Dicho químico cree que el no obtenerse gas arseniuro trihídrico durante la accion del arsénico sobre el álcali, consiste en que la temperatura es tan elevada que este gas se descompone. Tambien ha notado Gay-Lussac que haciendo pasar arsénico en vapor sobre la barita cáustica calentada hasta el rojo, el metal se combina con la tierra; pero si se humedece el compuesto que resulta no se desprende gas arseniuro trihídrico. Todavía no se ha examinado cómo se conduce el arsénico con las demas bases. Los carbonatos alcalinos no se descomponen cuando se les calcina con el arsénico. Las observaciones mas recientes que se han hecho respecto á esto son las de Soubeiran. Los resultados de sus esperiencias afirman los que ya conociamos. Cuando se calienta el arsénico con hidrato potásico fundido, se forma por una parte ácido arsenioso por la descomposicion del agua, y por otra se desprende gas hidrógeno exento de arsénico, así como lo habia demostrado Gehlen. Despues que cesa el desprendimiento del gas, la masa tiene un color pardo, debido al arseniuro potásico, que ocasiona un desprendimiento de arseniuro trihídrico cuando se la rocía con agua. Por lo tanto, la descomposicion se debe en parte á que el arsénico, así como el azufre, el cloro, etc., ha formado arsenito y arseniuro potásicos. Si se calienta la masa hasta el rojo despues que ha cesado el desprendimiento de gas hidrógeno, el arsenito potásico se convierte en arseniato y se produce arsénico; del cual una parte se volatiliza, y otra actúa sobre la potasa no descompuesta, y forma arseniato y arseniuro potásicos. Sin embargo, el arsenito no principia á descomponerse sino al rojo naciente. Si en vez del hidrato potásico se emplea el de sodio, la reaccion es mucho mas débil, y se forma menos arseniuro sódico. Con las tierras alcalinas, la accion es muy incompleta, aun cuando se las enrojezca en una atmósfera de vapor de arsénico. En este caso solo se obtienen arsenitos, y la masa

tiene cierto color debido á una corta porcion de arseniuro del radical térreo, el cual produce muy poco gas arseniuro trihídrico cuando se le rocía con agua.

Arseniuro de aluminio.

Se prepara este compuesto calentando hasta el rojo una mezcla de estos dos metales. Se combinan con desprendimiento de luz, y se forma una masa pulverulenta de color gris oscuro, que cuando se la frota adquiere un lustre metálico gris. Espuesta á el aire, exhala un olor débil de gas arseniuro trihídrico, y desprende tambien el mismo gas, aunque con lentitud, cuando se la pone en contacto con agua fria; pero si esta es caliente la produccion del gas es repentina.

Arseniuro de glucinio.

Se forma con desprendimiento de luz como el anterior. Se presenta bajo la forma de un polvo gris, el cual, puesto en contacto con el agua, desprende arseniuro trihídrico.

Quando se hierve el arsénico con los *aceites grasos*, se obtiene una masa oscura, semejante á un emplasto, que esparce un olor muy desagradable.

4.º DEL ANTIMONIO.

(Antimonium, stibium.)

El antimonio existe en casi todos los paises. Se le encuentra algunas veces en estado nativo y en el de óxido, y con mas frecuencia unido á el azufre. Sus minerales se conocian desde muy antiguo, pero Basilio Valentino es el primero que hace mencion del modo de obtener este cuerpo en estado metálico. El antimonio llamó tanto la atencion de los alquimistas, que ningun metal, sin exceptuar el hierro y el mercurio, fué sometido á tantos ensayos. A pesar de esto, nuestros conocimientos acerca de este metal son todavía incompletos.

El antimonio se encuentra en el reino mineral, en el que existe asociado á una cantidad mayor ó menor de arsénico; metal con quien tiene la mayor analogía bajo todos conceptos. El antimonio y el arsénico se recemplazan en los compuestos naturales sin que

por esto se altere su forma cristalina; es raro hallar el uno sin estar acompañado por lo menos de indicios del otro. Sin embargo es fácil obtener el arsénico exento de antimonio; porque el arsénico puro se sublima de una combinación mucho menos volátil que él, de la que es tanto mas difícil separarle completamente, cuanto que en virtud de su afinidad química, se conducen ambos próximamente del mismo modo con los reactivos, por medio de los cuales se les trata de separar. Según esto, es muy raro poder obtener el antimonio en un estado tal de pureza, que calentado fuertemente al soplete con carbonato sódico sobre un carbon, no manifieste olor arsenical soplando bien. Como el antimonio se usa en muchos casos como medicamento interno, es de la mayor importancia separar el arsénico; no obstante, esta cuestión no debe considerarse todavía como suficientemente resuelta.

El procedimiento mas fácil para obtener el antimonio metálico es el siguiente: Se toman cuatro partes de sulfuro antimónico, tres de tártaro crudo y una y media de nitro; se les reduce á polvo fino, se les mezcla exactamente y echa la materia por pequeñas porciones en un crisol enrojecido: terminada la detonacion se la tiene espuesta al fuego hasta que aparezca completamente fundida. Quanto mas rápida es la fusion, menor es la pérdida de antimonio. Se puede verter inmediatamente la masa fundida, pero lo mejor es echarla en un molde cónico de metal, untado con aceite en su parte interior: el antimonio ocupa inmediatamente el fondo, y despues se le separa fácilmente de la masa salina. Quando se opera sobre pequeñas cantidades es preferible dejar enfriar la masa en el crisol, que se rompe en seguida para separar el boton metálico. El carbono del ácido tártrico y el azufre del antimonio se oxidan en esta operacion á espensas del nitro, y el antimonio reducido se precipita y queda cubierto por la masa salina fundida. Se introduce en la mezcla el tártaro, bien sea para hacer mas fusible la sal por el álcali que deja, ó bien para reducir por el carbono del ácido tártrico una parte del antimonio que se ha oxidado á espensas del nitro. La masa salina formada en estas circunstancias contiene sulfato y carbonato potásicos, y sulfuro de potasio, en la cual se halla disuelta una porcion bastante considerable de sulfuro antimónico.

El sulfuro de antimonio que se encuentra en el comercio está mezclado con cantidades mas ó menos considerables de sulfoanti-

mónito plúmbico, sulfuro férrico y de sulfido arsenioso. Por el procedimiento de reduccion indicado, se reducen tambien estos metales, y quedan unidos á el antimonio metálico en estado de antimoniuros plúmbico y férrico fundidos. La mayor parte del arsénico se encuentra en las escorias en estado de sulfoarseniato potásico; segun esto, el antimonio no se halla exento de arsénico. El antimonio obtenido por este medio, que se conoce en el comercio con el nombre de *régulo de antimonio*, está por lo tanto distante de ser puro. El metal mas difícil de separar es el arsénico. Entre los muchos métodos que se han propuesto para separarle, el de Wöhler es probablemente el mejor. Está fundado en la acidificacion de los metales por medio de la combustion con el nitro; en este caso el arseniato potásico y el álcali en esceso se disuelven fácilmente en el agua, y queda por disolver el antimoniato potásico.

Este químico prescribe operar del modo siguiente: se pulverizan y mezclan exactamente 1 parte de antimonio y $1\frac{1}{4}$ de nitro; se añade á la mezcla $\frac{1}{2}$ parte de carbonato potásico ó sódico anhidro y pulverizado, y se calienta la masa hasta el rojo en un crisol de Hesse. Tan luego como aparece algo candente, principia á experimentar una combustion tranquila. Terminada la combustion, se comprime la masa con una espátula de hierro, se tapa el crisol y se le espone todavía por espacio de media hora, próximamente, á un calor mas fuerte; de modo que la masa aparezca pulpácea, pero sin entrar en fusion. Se la comprime todavia de tiempo en tiempo, cuando se hincha por el desprendimiento de los gases. Entonces se la separa del crisol, estando todavia candente, y por consecuencia blanda, por medio de una espátula, se la pulveriza y echa en agua hirviendo. Esta masa, á escepcion del esceso de álcali, está compuesta de antimoniato y arseniato alcalinos; se separa este último por medio del agua, que no disuelve el antimoniato alcalino. Despues de hervir la masa por algun tiempo, durante el cual se habrá tenido cuidado de agitarla de vez en cuando, se decanta el líquido con el sedimento fino que tiene en suspension, por cuyo medio se le separa de algunas partículas que no se han ablandado todavia completamente; se las tritura en el mismo vaso con una mano de mortero y hierve de nuevo con agua. Despues de haber añadido toda la masa líquida á la ya obtenida, se la deja en reposo para que se sedimente el antimoniato alcalino pulverulento, que se halla suspendido en el líquido, y se

Se decanta la lejía alcalina, que se aclara con bastante prontitud. Se vierte sobre él, de una vez, una cantidad considerable de agua, se agita el todo y se decanta el líquido cuando está claro. Por este medio se lava completamente la sal y en poco tiempo. Terminada esta operación, se vierte el antimonio sobre un filtro para que se desecue. La cantidad de antimonio que tiene en disolución la lejía alcalina es tan pequeña que no merece el que se la separe por medio de un ácido. Debemos advertir que las aguas de loción que se añaden después no se aclaran tan bien ó al menos en tan poco tiempo, como la primera lejía que es rica en álcali. Hé aquí por qué, después de decantar la primera lejía, se puede echar desde luego el antimonio potásico sobre el filtro, y continuar la operación por medio del frasco de lavar los filtros (1).

El antimonio potásico, preparado por este medio, es blanco y pulverulento, y se halla casi enteramente libre de arsénico; sin embargo, calentado fuertemente al soplete con carbon, exhala casi siempre olor arsenical. Cuando se presenta de color amarillento contiene antimonio plúmbico ó férrico. Se separa el metal, fundiéndole á un fuego poco intenso con la mitad de su peso de tártaro. De este modo se obtiene un régulo de antimonio potásico bien fundido, poco lustroso y ligeramente maleable. Se le reduce á fragmentos, y se le echa en agua para oxidar y eliminar el potasio, en la que determina un desprendimiento rápido de gas hidrógeno. El polvo de antimonio exento de potasio, se usa en este estado ó se le funde para formar un botón.—En esta operación es indispensable añadir carbonato potásico al nitro; porque si no hubiese un exceso de álcali, el ácido antimónico retendría una porción del ácido arsénico producido, probablemente en estado de arseniato antimónico.—En vez del nitro ordinario se puede emplear con mas ventaja el nitrato sódico (nitro de Chile), porque el antimonio sódico es menos soluble en el agua que el de potasa, y el nitro de Chile mas barato que el nitro ordinario.

Se priva al antimonio así obtenido del plomo y hierro que pudiera contener, oxidando un tercio de él con el ácido nítrico, para

(1) Véase en el último volumen el artículo *Frasco de lavar los filtros*.

convertirle en óxido antimónico, que despues de lavado y desecado se le mezcla en un mortero con los dos tercios restantes reducidos á polvo fino, y se funde la materia en un crisol tapado. Despues de enfriada la masa, se encuentran dos capas; la inferior es el antimonio puro, y la superior el óxido antimónico fundido y alterado en su pureza por los metales estraños que se han oxidado á espensas del óxido antimónico, quedando reducida al mismo tiempo una cantidad correspondiente de antimonio.

Para privar al antimonio del arsénico, prescribe Liebig mezclar 16 partes de régulo de antimonio reducido á polvo grosero con 1 de sulfuro antimónico nativo y 2 de carbonato sódico desecado, introducir la mezcla en un crisol de Hesse, calentarla hasta la fusion y mantenerla en este estado por espacio de una hora. Este método está fundado en que la sosa forma sulfato y trisulfuro, á espensas del azufre contenido en el sulfuro antimónico. El trisulfuro sódico da origen á la formacion de sulfoantimonito sódico, del cual, por una fusion continuada, el antimonio se halla precipitado por el arsénico, plomo, hierro y cobre, que se unen en seguida á la sulfosal y dejan en último resultado el antimonio puro. Pero el antimonio puesto en libertad se une en este caso al sulfuro antimónico que no se ha alterado, á pesar de la accion del flujo alcalino. Por esta razon, despues de separarle de las escorias, es preciso triturarle, fundirle otras dos veces con carbonato sódico, y tenerle espuesto al fuego en cada una de ellas por espacio de una hora. Para la primera fusion se emplean $1\frac{1}{2}$ partes de antimonio y 1 de carbonato sódico, y en la segunda partes iguales. Las escorias de la primera fusion tienen un color pardo hepático, y las de la segunda amarillo claro. De 16 partes de régulo de antimonio se obtienen 15 de antimonio purificado. Sin embargo, existe en él mas arsénico que en el que se obtiene por el método de Wöhler.

Se han propuesto tambien otros varios métodos para eliminar el arsénico que son los siguientes:

Segun Wiegand, se separa el arsénico del sulfuro antimónico natural, reduciendo este á polvo muy fino por levigacion y dilucion, digiriéndole por espacio de 48 horas en un frasco tapado con el duplo de su peso de amoniaco cáustico y agitando la materia de vez en cuando; el amoniaco disuelve fácilmente el sulfido arsenioso que existe, y apenas ataca al sulfido antimonioso. Se decan-

ta el líquido, y se lava la porción no disuelta, que se considera como exenta de arsénico. Del sulfuro de antimonio así preparado se extrae el metal por medio del nitro y del tártaro, por el procedimiento ya descrito.

Capitaine indica el método siguiente como seguro para separar hasta el menor indicio de arsénico: Se mezcla exactamente 1 parte de antimonio con 3 de cloruro mercúrico reducidos á polvo fino, y se somete la materia á la destilación. Pasa al recipiente un clorido antimónico pardo, que destilándolo nuevamente resulta incoloro, pero deja un cuerpo del indicado color, que se sublima y adhiere á la bóveda de la retorta, que es la combinacion de que ya hemos hablado, formada por $\text{HgAs} + \text{HgCl}$. Se precipita el clorido antimónico por el agua, para separar el óxido antimónico, que se reduce por medio del flujo negro.

Se conoce otro método para extraer el antimonio del sulfuro. Se calienta un crisol hasta el rojo blanco, y se añade una cantidad determinada de hierro reducido á pequeños fragmentos. Cuando el hierro ha adquirido la temperatura del crisol, se añade una cantidad dupla de sulfuro antimónico, se tapa el crisol y funde la masa. En este caso el azufre se combina con el hierro y deja el antimonio en libertad. El metal reducido por este medio contiene hierro, y se conoce entre los farmacéuticos con el nombre de *regulo de antimonio marcial*. Berthier ha modificado este método; según él, se procede del modo siguiente: se mezclan exactamente 100 partes de sulfuro antimónico nativo, 42 de limaduras de hierro, 10 de sulfato sódico anhidro y 2 de polvo de carbon, y se calienta la materia en un crisol tapado hasta que entre en fusion. El carbon reduce el sulfato sódico á sulfuro de sodio, que se apodera de los sulfuros de hierro y arsénico; y se separa el antimonio metálico. Sin embargo, es preciso fundirle muchas veces con carbonato sódico para privarle del azufre que todavía retiene.

El antimonio en estado de pureza se presenta de color blanco argentino, muy brillante y de testura laminosa ó en granos cristalinos. El metal impuro que se encuentra en el comercio es á veces tan laminoso, que las láminas casi se cruzan. Cristaliza con facilidad: para esto basta fundirle, dejarle enfriar lentamente y decantar la parte líquida que ocupa el centro; despues que se ha enfriado la superficie. Según Haüy, su forma cristalina

COMBINACIONES DEL ANTIMONIO CON EL OXÍGENO. 279

es el octaedro y segun Marx, un romboedro que se aproxima mucho al cubo, pero sin acomodarse al sistema regular. Segun Mitscherlich, el antimonio tiene la misma forma cristalina que el telurio y el arsénico, con los cuales es isomorfo. Cuando se funde el antimonio y se enfria en un vaso cónico, presenta en la base una cristalización en forma de estrella. Este metal es quebradizo y fácil de reducir á polvo. Su peso específico es de 6,702 á 6,86. Scheerer y Marehand han hallado que el del antimonio perfectamente puro es 6,715. Su calórico específico, segun Regnault, es 0,05077 y segun Dulong y Petit, 0,0507. Para fundirse solo exige una temperatura de 425°. A la del rojo blanco se volatiliza, y se le puede destilar en una corriente de gas hidrógeno, segun el procedimiento descrito en la destilación del telurio, con la diferencia de que en este caso es preciso aumentar mas la temperatura.

El antimonio no se altera por su exposición al aire, ni por el contacto con el agua y las disoluciones alcalinas.

Los ácidos diluidos, á escepción del ácido nítrico y el agua régia, no le atacan. El ácido sulfúrico concentrado actúa sobre él en caliente, se desprende gas ácido sulfuroso y se forma sulfato de óxido antimónico.

El átomo de antimonio pesa 806,452, y se espresa por el signo Sb (segun la denominación latina *stibium*): Las mas veces entra en las combinaciones por dos átomos: el átomo doble Sb, pesa 1612,904.

COMBINACIONES DEL ANTIMONIO CON EL OXÍGENO.

Cuando se calienta el antimonio al aire, hierve, se enciende al calor rojo, y se quema sin llama con producción de un humo blanco que se condensa sobre los cuerpos frios del contorno, por lo comun en cristales blancos y brillantes, que se conocian en otro tiempo con los nombres de *florés de antimonio* ó *nieve de antimonio*. Cuando se hace llegar vapor acuoso al antimonio calentado hasta el rojo, se oxida poco á poco á espensas del agua; si bien el óxido en las mismas circunstancias se reduce por el hidrógeno; lo que se observa tambien con varios metales. Si el gas acuoso predomina y arrastra el gas hidrógeno, el metal se oxida; pero por el contrario si predomina el hidrógeno y lleva consigo el gas acuoso, se reduce. Cuando se calienta un fragmento de antimonio sobre un

carbon, por medio del soplete, hasta que el metal entre en ebulcion, y se le deja caer sobre una superficie plana, el glóbulo metálico se esparce en todas direcciones y produce una estrella luminosa. Esta propiedad no es esclusivá; la poseen tambien otros metales muy fusibles é inflamables; tales como el bismuto, y sobre todo el estaño. Si se deja el glóbulo metálico sobre el carbon, despues de haberle calentado hasta el rojo blanco, experimenta una viva combustion. Se depositan sobre el carbon unos cristales, los cuales forman al rededor del glóbulo una especie de enrejado, y al través de las mallas se vé el metal que permanece enrojecido y continúa quemándose.

El antimonio ofrece la misma série de óxidos que el arsénico. Conocemos un subóxido, un óxido, que al mismo tiempo tiene las propiedades de los ácidos (ácido antimonioso), y un verdadero ácido (ácido antimónico); finalmente ademas de estos dos últimos, forma un grado aparente de oxidacion, análogo al ácido nítrico rojo, que está compuesto de 1 átomo de óxido antimónico ó ácido antimonioso, y otro de ácido antimónico. Los grados de oxidacion del antimonio han sido objeto de numerosas investigaciones, acerca de los cuales han estado divididas las opiniones. Berthollet encontró en ellos un apoyo para su teoria, segun la cual los cuerpos podian combinarse en todas las proporciones comprendidas entre un maximum y un minimum. Pero Proust demostró que el antimonio solo formaba dos óxidos, el uno fusible y el otro infusible, y que lo que Berthollet habia considerado como compuestos en proporciones indeterminadas, eran meras mezclas de estos dos óxidos. En una investigacion que hice con este objeto en 1812, encontré que el antimonio formaba un óxido todavia mas elevado que el que ya se conocia, y que era un ácido; el ácido antimónico. Como el óxido infusible es intermedio entre el ácido y el óxido fusible, y habia demostrado que se une á las bases salificables, creí se le podia dar la denominacion de *ácido antimonioso*, nombre que ha conservado hasta que Mitscherlich hizo ver en 1840, que este ácido al combinarse con los álcalis y con el ácido tártrico, se dividia en ácido antimónico y en óxido de antimonio, del mismo modo que sucede

con el ácido nítrico rojo $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$, cuando se le pone en contacto con el agua ó con los álcalis. Segun esto, este compuesto, así como

el último cuerpo, no es un grado de combinacion absoluto y constante. Es preciso, por lo tanto, sustituir la denominacion de ácido antimonioso con la de *antimoniato de óxido antimónico*; con tanta mas razon, cuanto que, si el óxido antimónico representa el papel de un ácido, se le debe llamar ácido antimonioso; porque su composicion es á la del ácido antimónico como la de los ácidos nitroso, fosforoso y arsenioso es á la de los ácidos formados con estos principios constituyentes.

1.º *Subóxido de antimonio.*

Es un cuerpo de color gris oscuro ó negro, análogo al subóxido de arsénico. Se forma cuando al descargar una pila eléctrica por médio de una solucion acuosa de sulfato sódico ó zincico, se emplea el antimonio en el líquido como conductor positivo, si la corriente no es demasiado violenta, y se separa del metal en forma de copos de color gris oscuro. Hasta el presente no se conoce otro método para producirle. Tratado por el ácido clorohídrico concentrado, se forma clorido antimónico, que se disuelve, y antimonio metálico que permanece sin alteracion.

2.º *Oxido antimónico ó ácido antimonioso.*

El primero de estos nombres afecta á la base y el segundo á el ácido. Puédesse obtener por diferentes medios: 1.º Cuando se trata en caliente el antimonio reducido á polvo fino, por el ácido nítrico exento de ácido clorohídrico, de la densidad de 1,22 á 1,3. El antimonio descompone el ácido con produccion de gas óxido nítrico, y el óxido formado no se combina con el ácido, el cual permanece sin disolverse, por lo comun bajo la forma de un polvo cristalino, sumamente dividido, que envuelve el metal de tal modo, que es bastante difícil convertir toda la cantidad en óxido, aun cuando se agite la masa con violencia y sin intermision. El óxido antimónico preparado por este medio es blanco; si tiene un color agrisado es prueba de que existe polvo metálico, que se percibe al través de la capa de óxido que le envuelve.

2.º Cuando se calienta polvo de antimonio metálico y aun el sulfuro antimónico con el ácido sulfúrico concentrado, hasta que

el todo se transforme en sulfato de óxido antimónico. Esta operación se ejecuta en grande en calderas de hierro colado. Cuando despues de agitar sin interrupcion la masa blanca y espesa no se desprende gas ácido sulfuroso, se la deja enfriar y se añade agua, que se apodera del ácido sulfúrico puesto en esceso y descompone el sulfato, separando el óxido, que en seguida se lava bien y deseca.

3.º Cuando se vierte gota á gota clorido antimónico, disuelto en ácido clorohídrico diluido, en la disolucion de un carbonato alcalino, y se tiene la precaucion de no saturar completamente el álcali, se precipita óxido antimónico, que despues de lavado con agua hirviendo se le deseca. Vertiendo el clorido en el agua sin la adición del carbonato alcalino, se obtiene un precipitado de óxido mezclado con clorido.

4.º Si se hace llegar una corriente de aire sobre el antimonio fundido, colocado en un aparato conveniente y espuesto á un calor rojo, se combina con el oxígeno, y el óxido formado se volatiliza y fija despues en las partes del aparato que están menos calientes.

5.º Cuando se tuesta el sulfuro antimónico al aire libre. Para esto se reduce el sulfuro antimónico á polvo fino, y se le calienta en una cazuela de fondo plano y abierta; primero á un fuego muy lento, para que la materia no se aglomere ni se funda; si esto sucediese se la deja enfriar y pulveriza de nuevo: durante la tostacion hay que agitar el sulfuro con frecuencia. El azufre se quema y trasforma en ácido sulfuroso, interin que el antimonio se combina con el oxígeno y convierte insensiblemente en antimoniato de óxido antimónico. Cuando llega á adquirir un color gris, se puede aumentar la temperatura, y al terminarse la operación se le calienta hasta el rojo, para eliminar las últimas porciones de azufre. La masa gris blanquecina completamente tostada, es antimoniato de óxido antimónico. Se la reduce á polvo fino; se la mezcla con $\frac{1}{20}$ ó á lo menos $\frac{1}{16}$ de sulfuro antimónico, y se funde el todo en un crisol. El antimonio, así como el azufre del sulfuro añadido, se oxidan á espensas del ácido antimónico, que pasa por esta causa al estado de óxido, al mismo tiempo que la materia entra en fusión. Se vierte la masa fundida sobre una chapa de hierro, y despues de fria aparece de color gris blanquecino y de fractura cristalina muy pronunciada. Sin embargo, este óxido es muy impuro, puesto que en él existen todos los óxidos de los metales contenidos en el sul-

furo antimónico. Se le puede purificar disolviéndole en ácido clorohídrico del comercio, hasta que se sature, y vertiendo la disolución gota á gota en una masa grande de agua; el óxido antimónico se precipita acompañado de un poco de clorido antimónico, y los metales estraños quedan disueltos en el ácido. El óxido preparado por este medio contiene cierta cantidad de arsénico, del que no se le puede privar hirviéndole ni fundiéndole con un carbonato alcalino. En este último caso se une al álcali; el cual no se puede separar completamente por las lociones con el agua y sí solo por el ácido nítrico diluido. Si se hace uso de la potasa, la cantidad de esta puede ascender, segun Brandes, hasta $6\frac{1}{3}$ por ciento.

El óxido antimónico tiene las propiedades siguientes: preparado por medio del ácido nítrico es un polvo blanco, que no contiene agua: el que se produce descomponiendo el sulfato y el clorido antimónicos, se presenta en copos blancos y es un hidrato de óxido antimónico. El óxido antimónico tiene mucha tendencia á cristalizar, tanto por la via húmeda como por la via seca. Es isomorfo con el ácido arsenioso y dimorfo como él mismo. Por la sublimacion produce cristales prismáticos, blancos y lustrosos mezclados con pequeños octaedros regulares, constituidos tambien por óxido antimónico. Se le encuentra en el reino mineral, aunque rara vez, cristalizado en prismas. El peso específico de estos cristales está representado por 5,6. Si se calienta ligeramente el óxido antimónico en un estado grande de division, se inflama al aire antes de fundirse, se quema como la yesca y se trasforma en antimonio de óxido antimónico. Calentado en un vaso en el que el aire no pueda renovarse, toma un color amarillo que desaparece por el enfriamiento; despues entra en fusion y la masa líquida, que tiene un color amarillo, cristaliza por el enfriamiento. La masa cristalina que resulta tiene un color gris de perla y lustre nacarado. A una temperatura mas elevada se sublima sin dejar residuo; los cristales que se forman en este caso son incoloros. Si durante la sublimacion tiene acceso el aire, queda un residuo blanco de antimonio de óxido antimónico que no es fusible ni volátil. El agua hirviendo disuelve una pequeña cantidad de él. La disolucion no se enturbia por el enfriamiento y pero se vuelve roja cuando se hace llegar gas sulfido hídrico; y despues se precipita un poco de sulfuro antimónico.

El óxido antimónico puede formar sales particulares, mas para

esto es preciso que los ácidos estén concentrados. Estas sales se descomponen en contacto con el agua, que se apodera del ácido con muy poco óxido antimónico, y deja sin disolver un hidrato de óxido antimónico. El ácido tártrico le disuelve, y despues el agua no puede precipitarle de su disolucion; esto mismo sucede con el ácido acético. Si se añade ácido clorohídrico á estas disoluciones diluidas en agua, se puede precipitar el antimonio en estado metálico por medio de una plancha de zinc y aún mejor de hierro.

Considerado como ácido antimonioso tiene la propiedad de separarse con suma facilidad de las bases con quienes se halla combinado, si estas son solubles. Por la via húmeda no desaloja el ácido carbónico, cuando se le hierve con un carbonato alcalino; pero si se le funde con él, se une al álcali y espulsa el ácido carbónico. Fundiendo una mezcla de pesos atómicos iguales de carbonato potásico y ácido antimonioso, se obtiene un antimonito potásico neutro. Cuando se pulveriza esta sal fundida, y se vierte agua sobre ella, se disuelve potasa cáustica y queda un hidrato de ácido antimonioso alcalino. Si se hierve este hidrato con una disolucion mas concentrada de hidrato potásico, se disuelve en gran parte en el álcali; pero cuando se enfria la disolucion lentamente en un vaso tapado, se precipita bajo la forma de octaedros regulares, cuyo volúmen es tanto mayor cuanto con mas lentitud se efectúa el enfriamiento. Si este es rápido, el ácido antimonioso se precipita en polvo fino.

Mitscherlich ha notado, respecto á la dimorfia del óxido antimónico, que cuando se vierte gota á gota en una disolucion hirviendo de carbonato sódico, otra de clorido antimónico en el ácido clorohídrico, con la precaucion de no saturar completamente el álcali, se obtiene un precipitado, que visto con el microscopio compuesto, solo se observan en él cristales prismáticos. Esto pudiera conducirnos á creer que el óxido antimónico toma la forma octaédrica cuando se separa de las bases, y la prismática cuando deja de estar unido con los ácidos. Sin embargo, cuando se hierve una disolucion de clorido antimónico en el ácido clorohídrico, y se la mezcla en seguida con una cantidad de agua hirviendo suficiente para que el precipitado se redisuelva, se observa despues de un enfriamiento lento, que el óxido antimónico se deposita en cristales octaédricos de mayor volúmen que los que se obtienen por cualquiera otro medio.

El óxido antimónico está compuesto de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Antimonio.	84,32.	2
Oxígeno.	15,68.	3

Peso atómico, =1912,903 ; fórmula, = SbO^3 ó $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Sb}}$. Su capacidad de saturacion es=5,227, ó $\frac{1}{3}$ de su oxígeno.

3.º *Acido antimónico.*

Se prepara disolviendo el antimonio en el agua régia, evaporando la disolucion hasta sequedad, añadiendo al residuo ácido nítrico concentrado, y calentando la materia á una temperatura inferior al rojo hasta que se desprenda todo el ácido nítrico. Entonces se presenta bajo la forma de un polvo de color amarillo pálido; pero si contiene ácido nítrico el color es amarillo oscuro. El ácido antimónico es insípido é insoluble en el agua. Por la via húmeda no descompone los carbonatos alcalinos, pero se combina con su base y desaloja el ácido carbónico cuando se le calienta con ellos. Se disuelve en una disolucion de potasa cáustica hirviendo, de la que precipitan los ácidos un polvo blanco, que es el ácido antimónico acuoso, el cual enrojece el papel de tornasol y se disuelve sin el auxilio del calor en el ácido clorohídrico y en los álcalis cáusticos. La disolucion en el ácido clorohídrico precipita inmediatamente, ó pasado algun tiempo, cuando se la diluye en un poco de agua; pero si se vierte mucha de una vez, segun las observaciones de Gmelin, no pierde la trasparencia. Se obtiene tambien el ácido antimónico acuoso, precipitando por el agua la disolucion de antimonio en el agua régia, ó detonando el antimonio con cuatro veces su peso de nitro, y lavando despues la masa, primero con agua y despues con ácido nítrico. A una temperatura poco elevada, el ácido acuoso abandona su agua, que asciende á 5,09 por ciento de su peso, y toma al mismo tiempo un color amarillo cetrino pálido, pero puro, y pierde la propiedad de enrojecer el papel de tornasol. Cuando se le calienta hasta el rojo pierde oxígeno y se convierte en antimoniato de óxido antimónico.

El ácido antimónico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Antimonio.	76,34.	2
Oxígeno	23,66.	5

Peso atómico, = 2112,903; fórmula, = SbO^5 ó $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$. La capacidad de saturación es igual á la quinta parte del oxígeno que contiene.

ó 4,732. El ácido acuoso se representa por $\overset{\cdot\cdot}{\text{SbH}}$.

El ácido hidratado y el ácido anhidro amarillo existen en dos estados isoméricos diferentes, que se encuentran también en sus sales, especialmente en las que forman con los óxidos metálicos. Los antimoniatos alcalinos pierden por la calcinación la propiedad de disolverse en el agua, y se les puede lavar con agua fría sin que disminuyan de peso. No obstante, por una ebullición prolongada en el agua, se disuelven completamente, pasan á otro estado isomérico y se les puede obtener en forma de una solución siruposa sin que se precipiten. Si en este estado se trata su disolución por las sales metálicas, produce compuestos insolubles, que se hallan en la misma modificación isomérica que la sal alcalina. Por medio de un ácido más poderoso se puede separar fácilmente el ácido antimónico, y en este caso se halla en la misma modificación que el hidrato. Si, por el contrario, se lavan bien estos antimoniatos metálicos, se les deseca y calienta después ligeramente, pero lo necesario para que se separe el agua químicamente combinada que contienen, conservan todavía su color y permanecen en la misma modificación; pero si se les espone después á una temperatura más elevada, hay producción de una luz muy viva que recorre instantáneamente toda la masa, y pasan á otra modificación; al mismo tiempo pierden su color y le adquieren casi blanco; en este estado, aun los ácidos más enérgicos no los disuelven ni descomponen. Entonces se conducen, respecto á su primer estado, por ejemplo, como el feldespato (silicato aluminico-potásico nativo) relativamente al mismo compuesto preparado por la vía húmeda. En el primer caso no le atacan los ácidos, en tanto que en el segundo le disuelven y descomponen con facilidad. Probablemente la dimorfia del ácido antimonióso depende también de diferentes modificaciones isoméricas.

Antimoniato de óxido antimónico.

Esta combinacion, llamada impropriadamente *ácido antimonioso*, se forma cuando se quema lentamente al aire el óxido antimónico, ó cuando se tuesta el sulfuro antimónico, hasta que deja de absorber oxígeno, y tambien calcinando el ácido antimónico. El mejor método para prepararle, consiste en tratar el antimonio reducido á polvo por el ácido nítrico, en separar el exceso de ácido por medio de la evaporacion y calcinar la materia desecada. 100 partes de antimonio dan por este medio 124,8 de antimoniato antimónico. Este compuesto es blanco y pulverulento, y no se volatiliza ni se funde á la temperatura del rojo blanco. Es insípido, insoluble en el agua, en el alcohol y en los oxácidos. Calentado al soplete sobre un carbon, bien sea solo ó con carbonato sódico, no deja antimonio metálico; porque la temperatura á que se efectúa la reduccion es tan elevada, que el antimonio se volatiliza. Espuesto á un fuego muy intenso con flujo negro, da antimonio metálico que contiene potasio. Mezclado con polvo de antimonio y calentado hasta el rojo en un vaso tapado, se funde y trasforma en óxido antimónico, uniéndose con $\frac{1}{3}$ mas de antimonio; 1 átomo de antimoniato antimónico da origen á 3 átomos de óxido antimónico. Mezclándole con $12\frac{1}{2}$ por ciento de sulfuro antimónico, y calentando la materia hasta que entre en fusion, se obtiene tambien óxido antimónico. Si se añade mas sulfuro antimónico se une á el óxido por medio de la fusion.

Puesto en digestion con el ácido sulfúrico concentrado no se disuelve; tan solo separa de él una pequeña cantidad de óxido. Se disuelve con dificultad en el ácido clorohídrico concentrado, de cuya disolucion se le puede precipitar añadiendo una cantidad muy pequeña de agua. Cuando se le mezcla repentinamente con mucha agua, se precipita el óxido y queda una parte considerable del ácido disuelta en el líquido. Una mezcla de este óxido y sobretartrato potásico, se disuelve en el agua por medio de la ebulcion, y se deposita en el líquido tartrato antimónico y potásico cristalizado; las aguas madres dan por la evaporacion una masa como gomosa formada de ácido tártrico, ácido antimónico y potasa. Si se le funde con un tercio de su peso de carbonato potásico, desaloja el áci-

do carbónico de este, y la sal que resulta, despues de pulverizada, se disuelve parcialmente en el agua hirviendo. La disolucion contiene antimoniato sódico, con esceso de sosa, y deja depositar durante el enfriamiento óxido antimónico en cristales microscópicos. La porcion no disuelta es óxido antimónico que contiene sosa. Estos experimentos demuestran suficientemente que el cuerpo en cuestion es un compuesto de óxido y ácido antimónicos. Está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>		
Antimonio.	80,13.	1	2	4
Oxígeno	19,87.	2	4	8

El primero de estos números atómicos relativos representa una composicion muy sencilla, que se encuentra tambien en muchos óxidos metálicos, por ejemplo, en los óxidos teluroso, estánnico, mangánico, etc. Pero como este óxido no se une á otros óxidos, y se fracciona en sus combinaciones en un grado mayor de oxidacion y en otro inferior, es evidente, que no puede estar compuesto de 1 átomo de radical y 2 de oxígeno, ni de 2 átomos de radical y 4 de oxígeno; sino que, al modo que el ácido nítrico rojo, debe estar formado de ácido y óxido antimónicos en las proporciones siguientes:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Oxido antimónico.	47,616	1
Acido antimónico.	52,484	1

Antimoniuro hidrico.

El antimonio se combina con el hidrógeno, y parece puede formar con este cuerpo, del mismo modo que el fósforo y el arsénico, un compuesto sólido y otro gaseoso.

Segun Ruhland, se obtiene el *compuesto sólido* descargando, por medio del antimonio empleado como conductor negativo, una pila eléctrica al través de una masa de agua acidulada con ácido sulfúrico. Una parte del líquido que se desprende en estas circunstancias, se combina con el antimonio, y el compuesto se separa en forma de copos pardos, que hasta el dia no se les ha estudiado detenidamente.

El gas *antimoniuro hidrico* fué obtenido por primera vez en 1837 por Lewis Thompson, y casi en la misma época entrevisto por Pfaff, F. Simon y Laugier, que se ocupaban del método de Marsh para descubrir el arsénico por la producción del gas arseniuro trihidrico. Todos estos químicos demostraron que sumergiendo zinc en ácido sulfúrico diluido que tenga en disolución tartrato antimónico potásico, se desprende gas hidrógeno, que se quema con producción de una llama blanca, y deja, como el arseniuro trihidrico, unas manchas negras sobre un fragmento de porcelana barnizada, las cuales no son debidas al arsénico, sino al antimonio.

Hasta el presente, este gas no ha sido examinado sino de un modo incompleto; tanto por lo que respecta á sus propiedades, como al método mas seguro de obtenerle. Por el método que se acaba de indicar resulta mezclado con mucho hidrógeno. Se ha observado que la union del antimonio con el hidrógeno depende de circunstancias secundarias, de las cuales algunas pueden impedir enteramente su producción. Así es que, por ejemplo, tratando el antimoniuro potásico por una cantidad de agua suficiente para oxidar el potasio, el hidrógeno que se desprende es puro, y el antimonio se separa.

Segun Lasaigne, el zinc fundido con dos tercios de su peso de antimonio, suministra un gas hidrógeno que contiene 2 por ciento de antimoniuro hidrico. La aleacion que resulta de fundir partes iguales de zinc y antimonio, es muy poco soluble, y la acción del disolvente cesa muy pronto. Segun Capitaine, la mayor parte del gas antimoniuro hidrico se encuentra mezclado con gas hidrógeno, cuando se emplea una mezcla fundida en la proporción de 2 partes de zinc y 1 de antimonio; pero no ha dicho en qué proporciones se hallan mezclados los gases. Todavía no se ha podido obtener el gas antimoniuro hidrico sin mezcla.

El gas antimoniuro hidrico mezclado con hidrógeno tiene, segun Thompson, un olor aliáceo; pero segun Pfaff parece no poseer olor particular. El gas obtenido por Thompson contenia probablemente algo de arseniuro trihidrico. Se quema con producción de una llama amarilla intensa, y si se le hace pasar por un tubo candente se separa el antimonio, que forma un espejo metálico en lo interior del tubo de la parte calentada. El agua no absorbe este gas, pero cuando se le deja por largo tiempo en contacto con ella, se

descompone poco á poco, adquiere un color pardo y se precipita un cuerpo negro, que se ignora si es el antimoniuro hidrico sólido ó antimonio puro. Cuando se le mezcla con el gas sulfido hidrico no experimenta cambio alguno; aun el cloro gaseoso, parece no actúa sobre él en la oscuridad. Las sales metálicas le descomponen con prontitud, y se forman precipitados que contienen antimonio y el metal de la sal empleada. Lassaigne asegura que el gas antimoniuro hidrico produce en una disolucion neutra de nitrato argéntico un precipitado, compuesto de 1 equivalente de antimonio unido á 3 átomos de plata; de lo que concluye que este gas está formado de 1 equivalente de antimonio y 3 de hidrógeno, como los gases fosforo y arseniuro trihidricos, ó en cien partes, de 97,734 de antimonio, y de 2,266 de hidrógeno, $=SbH^3$. Esta opinion tiene en su apoyo la analogía; pero H. Rose ha demostrado que el gas antimoniuro hidrico precipita en la disolucion de cloruro mercúrico un producto, que difiere por su composicion del que se obtiene con el arseniuro trihidrico; esto es lo que ha hecho creer á este quimico que la composicion del gas antimoniuro hidrico no es análoga á la del arseniuro trihidrico. Segun F. Simon, una lejia concentrada de potasa cáustica, así como el ácido nítrico concentrado, no le alteran ni le absorben. Meissner dice que es absorbido por una disolucion alcohólica de potasa cáustica, así como tambien por una mezcla de alcohol y amoniaco; por cuyas propiedades se le puede distinguir del arseniuro trihidrico que no es absorbido por estas disoluciones. La solucion del gas antimoniuro hidrico en el alcohol que contiene potasa, pardea poco á poco, y se precipita antimonio bajo la forma de un polvo negro.

Dedúcese de esto que nuestros conocimientos respecto á este gas son todavia incompletos é inciertos.

SULFUROS DE ANTIMONIO.

El antimonio se combina con el azufre en las mismas proporciones que con el oxígeno. Se obtienen estos compuestos por la via húmeda disolviendo los óxidos en el ácido clorohídrico concentrado, y aun mejor en el sobretartrato potásico á la temperatura de la ebulcion, y precipitando estas disoluciones por medio del gas

sulfido hídrico. Por el contrario, por la via seca no se obtiene sino el sulfuro correspondiente al óxido.

El antimonio pulverizado y mezclado con azufre se combina con el auxilio del calor con desprendimiento de luz, y el compuesto que resulta entra en fusion. Cuando se pone mayor cantidad de azufre que la necesaria, el exceso se volatiliza, ínterin que si predomina el antimonio, el escedente queda mezclado con el sulfuro.

Faraday, guiado por sus esperiencias electroquímicas, admitió que el antimonio y el azufre podian combinarse en una proporcion que contubiese menos azufre que el sulfuro de antimonio correspondiente al óxido. Esta combinacion, que se supone ser SbS^2 , deberia disolverse en el ácido clorohídrico con desprendimiento de gas sulfido hídrico y formacion de un cloruro SbCl^2 , del cual se separaria por medio del agua ó de un álcali, un óxido

Sb . La existencia de este compuesto tiene en su favor la analogía de composicion del óxido nítrico; sin embargo, la asercion de Faraday no está confirmada.

Quando se mezclan exactamente 2 átomos de sulfuro de antimonio correspondiente por su composicion al óxido, con 1 equivalente de antimonio metálico, y se calienta la materia en vasos cerrados hasta que esperimente la fusion ignea, deberia formarse precisamente el compuesto SbS^2 ; sin embargo, despues del enfriamiento, se encuentra la mayor parte del antimonio en estado de régulo, reunido debajo del sulfuro antimónico. Este ha disuelto una porcion de antimonio metálico, y el antimonio otra de sulfuro del mismo metal. El sulfuro de antimonio disuelve, por medio de la fusion ignea, mas antimonio que el que puede retener á una temperatura mas baja, y si el enfriamiento se efectúa con lentitud, el antimonio se separa en cristales, que se pueden reconocer á la simple vista cuando se rompe la masa. Si se disuelven en seguida los fragmentos en el ácido clorohídrico hirviendo, lo que se verifica con desprendimiento de gas sulfido hídrico, se separan los cristales, que son unos prismas entrelazados y penniformes. El sulfuro de antimonio cuando está candente disuelve por este medio $13\frac{1}{2}$ por ciento de antimonio. La disolucion del radical en su sulfuro el mas inferior, asi como su cristalizacion, es un fenómeno que tiene analogía con la disolucion del fósforo en el sulfuro fosfórico y su

crystalizaci6n, etc. Las proporciones de metal disuelto, asi como la crystalizacion que se efectúa por el enfriamiento, demuestran que hay en este caso una disolucion y no combinacion químicá. El régulo que se reune debajo del sulfuro de antimonio, reduciéndole á polvo é hirviéndole con ácido clorohidrico, da un poco de gas sulfido hídrico, procedente del sulfuro antimónico que tiene disuelto, y queda despues el metal exento de azufre.

1.º Sulfuro de antimonio ó sulfido antimonioso.

Se emplean estos dos nombres segun que este compuesto hace en las sulfosales el papel de sulfobase ó de sulfido. Hasta el presente se le habia denominado *sulfido hipoantimonioso*; pero como el compuesto designado con el nombre de *sulfido antimonioso*, segun parece no existe; la variacion del nombre propuesto, hallándose mas conforme con la nomenclatura de las combinaciones de arsénico, está suficientemente justificada.

El sulfuro de antimonio se encuentra en la naturaleza, y se conoce en mineralogia con el nombre de *spiesglanz gris*, y en farmacia con el de *antimonio crudo* (*antimonium crudum*), que no es otra cosa que el sulfuro de antimonio natural separado de la ganga que le acompaña. Para esto se introduce el mineral de antimonio en un crisol muy grande, cuyo fondo tiene varios agujeros, y se le coloca encima de otro mas pequeño introducido en la tierra, lo que contribuye á que permanezca frio. En seguida se pone fuego al rededor del crisol superior; el sulfuro, como es muy fusible, toma la forma líquida, atraviesa los agujeros, y la ganga queda en el crisol. El sulfuro se reune en el crisol inferior, del que se le separa despues de frio, y se espende en el comercio en pedazos de color gris oscuro y de testura cristalina radiada. Suele contener mas ó menos sulfoantimonito plúmbico y sulfuro de hierro, y algunas veces tambien otros sulfuros metálicos, tales como el sulfido arsenioso.

Ademas del procedimiento indicado que consiste en fundir el antimonio con el azufre, se obtiene un sulfuro artificial mezclando exactamente 10 partes de antimoniato antimónico con 8 de azufre, ó 10 partes de óxido antimónico con 7 de azufre, calentando primero la materia con suavidad en un vaso destilatorio, hasta que

deje de desprenderse gas ácido sulfuroso, y despues fuertemente hasta que entre en fusion.

El sulfuro de antimonio preparado por la via seca tiene un color gris de acero, lustre metálico y testura cristalina; el sulfuro natural se encuentra con frecuencia cristalizado en prismas regulares, largos, con brillo metálico, cuya forma primitiva es un romboedro. El eje de estos cristales es doble, y su peso específico está representado por 4,6. El sulfuro de antimonio se funde á una temperatura inferior al calor rojo. El sulfuro natural por lo comun es mas fusible que el que es puro; porque su fusibilidad se halla aumentada por el sulfoantimonito plúmbico que contiene. Espuesto á una temperatura muy elevada, en medio de una corriente de gas nitrógeno, ó de gas ácido carbónico, se le puede destilar; operacion, sin embargo, que no deja de ofrecer dificultad. Se reduce por una corriente de gas hidrógeno, operacion que se ejecuta con mas facilidad cuando se halla combinado con otros sulfuros metálicos. Si se le tritura en un mortero, se convierte en un polvo que se aglomera con facilidad y adquiere lustre metálico; pero cuando se porfiriza con agua produce un polvo de color rojo pardo, tanto mas claro cuanto mayor es su estado de division. El polvo de antimonio crudo permanece negro; lo que es debido á los sulfuros metálicos estrños que existen en él. A la temperatura de la ebulicion se disuelve en el ácido clorohídrico y se desprende gas sulfido hidrico. El ácido sulfúrico concentrado é hirviendo le trasforma en sulfato antimónico con desprendimiento de gas ácido sulfuroso. El ácido nitrico le oxida; el óxido formado no se disuelve, y queda mezclado con azufre libre. Indicaremos mas adelante cómo se conduce con los álcalis.

Cuando se disuelve el óxido antimónico en el ácido tártrico ó en el bitartrato potásico, ó cuando se trata el clorido antimónico por una cantidad de ácido clorohídrico suficiente para que no se forme precipitado al diluirle en un poco de agua, y se hace atravesar una corriente de gas sulfido hidrico hasta que el líquido se sature, se precipita un sulfuro antimónico de color rojo hermoso, cuyo color conserva aun despues de lavado y desecado. Si se le calienta en un vaso destilatorio, deja desprender agua y aparece de color gris oscuro; pero todavía no se ha demostrado por experimentos decisivos si esta agua existe combinada químicamente.

El sulfuro antimónico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Antimonio	72,77.	2
Azufre	27,23.	3

Peso atómico, =2216,398; fórmula, =SbS³ ó ^{'''}Sb. Considerado como sulfido antimonioso su capacidad de saturacion es=976 ó $\frac{1}{3}$ de su azufre. Existen en la naturaleza una multitud de sulfosales neutras y básicas en las cuales los sulfuros de plomo, de cobre, de plata y de hierro constituyen por lo comun las bases. El sulfido antimonioso tiene una propiedad que pertenece tambien al ácido antimonioso, y es que las combinaciones que forma el primero con las sulfobases alcalinas pueden á la verdad existir en estado anhidro; pero en contacto con el agua se descomponen de tal modo, que el sulfuro alcalino se disuelve juntamente con una corta cantidad de sulfido antimonioso, en tanto que la porcion mas considerable de este último se separa en forma de copos de color rojo pardo. Se asemeja tambien al ácido antimonioso, en que hirviendo en agua el sulfoantimonito alcalino, se disuelve mas cantidad de sulfido con la sulfobase, cuyo escedente se separa por el enfriamiento en forma de copos de color rojo pardo. Es necesario un exceso considerable de sulfuro ó hidrato alcalino para que el sulfido permanezca disuelto, á medida que se enfria el líquido. Si se hierve el sulfido antimonioso con sulhidrato potásico, el gas sulfido hídrico se desprende, pero por el enfriamiento se precipita de nuevo una parte considerable del sulfido en copos pardos. El sulfido precipitado en todos estos casos retiene siempre en combinacion una pequeña cantidad de sulfobase, que no se puede separar completamente por medio de las lociones con el agua.

El sulfido antimonioso se puede fundir en todas proporciones con los sulfoantimonitos. Por ejemplo, si se mezcla carbonato sódico con algunas veces su peso de sulfido antimonioso, y se calienta la materia hasta que se funda, se desprende ácido carbónico y se produce una mezela de sulfoantimonito y antimonito sódicos, en la que existe un exceso de sulfido antimonioso, y se obtiene una masa de color gris de acero con brillo metálico, que tiene en un todo el aspecto del sulfuro antimónico. Si se reduce esta masa á

polvo y se la trata por el agua, se observa que esta no la ataca, si el exceso de sulfido antimonioso es bastante considerable.

Existe mucha diferencia entre el sulfuro antimónico que se obtiene precipitando una disolucion de un antimonito por el gas sulfido-hídrico, y el que se separa por el enfriamiento de otra de sulfuroantimonito alcalino preparada á la temperatura de la ebulcion; sin embargo ambos se hallan en el mismo grado de sulfuracion. El primero se precipita en un vehículo ácido y el segundo en un vehículo alcalino.

Cuando se vierte sobre el primero una solucion diluida de un sulfuro alcalino, y se le agita con el líquido, se observa que toma inmediatamente el color y el aspecto del último; pero no se altera si despues de haber decantado el líquido se le trata por un ácido diluido. Estas diferencias son debidas á modificaciones isoméricas, de las cuales la una es producida por la accion de los óxidos básicos, en tanto que la otra pertenece primitivamente al sulfuro antimónico? En una palabra, el sulfuro antimónico (sulfobase), y el sulfido antimonioso (sulfuro metálico electronegativo), son dos modificaciones isoméricas? Esta cuestion tan importante, bajo el punto de vista teórico, no se puede resolver con certeza, porque el sulfido antimonioso contiene siempre una pequeña cantidad de sulfobase, de la que no se le puede privar por medio de las lociones? y que probablemente es, como se supone, la causa de las diferencias indicadas.

Cuando se mezcla exactamente sulfuro antimónico con un peso atómico igual de carbonato potásico ó sódico y se funde el todo á una temperatura muy moderada, 1 equivalente de antimonio se oxida á expensas de 3 átomos de potasa para formar ácido antimonioso, que se combina con 1 átomo de potasa y resulta 1 átomo de antimonito potásico. Los 3 átomos de potasio que han cedido su oxígeno se unen al azufre del antimonio, y dan origen á 3 átomos de sulfuro potásico, que se combinan con 3 átomos de sulfido antimonioso; de modo que el todo forma una mezcla y quizá una combi-

nacion de $\text{=K}\ddot{\text{S}}\text{b} + 3\text{K}\ddot{\text{S}}\text{b}$. Esto está enteramente conforme con lo que sucede en la fusion de otros sulfuros metálicos electronegativos con un carbonato alcalino. Si se eleva demasiado la temperatura durante esta operacion, se separa antimonio metálico, porque se

forma antimoniato potásico y quizá tambien sulfoantimoniato, si bien siempre en cantidad insignificante. Cuando se pulveriza esta sal fundida y se la hierve en agua, se disuelve una gran parte, y se obtiene un líquido incoloro que, filtrándole cuando está hirviendo, deja precipitar por el enfriamiento la mayor parte de lo que habia disuelto. El precipitado es muy semejante al del sulfido antimonioso de que hemos hecho mencion, pero no es este el único principio de que se compone. El agua hirviendo disuelve el antimonito así como tambien el sulfoantimonito, y ambas sales, tanto unidas como aisladas, dejan precipitar una parte considerable del elemento electronegativo. El cuerpo precipitado es, segun esto, una mezcla de ácido y de sulfido antimoniosos. El no hallarse combinados puede atribuirse probablemente á la propiedad que tienen de unirse á una corta cantidad de base que les priva de su afinidad recíproca. Examinando la materia con el microscopio compuesto, despues de lavada y desecada, se ve que es una mezcla mecánica, formada de cristalitos incoloros de ácido antimonioso y de copos de sulfido antimonioso de color rojo pardo.

Esta mezcla es un medicamento de que se hace mucho uso, al que se ha dado el nombre de *kermes mineral*, por el color característico del sulfido antimonioso parecido al de la grana kermes.

Se prepara en los laboratorios de los farmacéuticos por varios métodos.

1.º *Por la via seca.*

Se mezclan 5 partes de antimonio crudo pulverizado, con 3 de carbonato sódico anhidro, y se funde la materia á un calor suave en un crisol tapado. Cuando la masa está fundida se la saca del crisol, se la pulveriza despues de fria y hierve con 80 veces su peso de agua. Se continúa la ebulicion por un poco tiempo, se filtra el líquido en caliente y se le deja enfriar. Se vierte sobre un filtro el líquido en que se ha depositado el kermes juntamente con este; se echa el líquido filtrado sobre la materia que no se ha disuelto en la primera ebulicion; se le hierve de nuevo, filtra en caliente y deja enfriar el líquido; en esta segunda operacion se precipita nueva cantidad de kermes y se repite todavía otras dos veces. Se lava con agua pura el kermes formado, se le deseca á un calor suave y repone en un vaso tapado. Con el trascurso del tiempo llega á alterarse; pierde

color, y el antimonio que existe se oxida y se separa azufre; así es que cuando se le disuelve en el ácido clorohídrico hirviendo queda un residuo de azufre. Como el antimonio crudo de que se hace uso para preparar el kermes es arsenífero, el kermes obtenido con él contiene también arsénico.

Después de la cuarta ebullición queda una masa, de la cual, hirviéndola nuevamente, apenas se separa kermes. Este residuo contiene los sulfuros metálicos que existían en el antimonio crudo, así como también una combinación química de ácido antimonioso con sulfido antimonioso (oxisulfuro que se ha formado durante la ebullición), cuya cantidad aumenta en cada una de estas operaciones, sin que el líquido ejerza bajo este respecto ninguna acción disolvente.

El líquido en que se ha precipitado el kermes contiene sulfuro sódico, á favor del cual existe disuelto el sulfido antimonioso y tal vez un poco de ácido antimonioso. Si se vierten sobre él algunas gotas de ácido clorohídrico, se precipita primero sulfuro antimónico modificado análogo al que precipita el gas sulfido hídrico en los antimonitos, el cual tiene un color rojo hermoso; pero agitado con el líquido toma el aspecto del kermes que se obtiene con el sulfido antimonioso. Por este medio se puede obtener todavía mucho sulfido antimonioso; pero este no es ya kermes, porque carece del ácido antimonioso que aquel contiene en estado de mezcla. A lo último se precipita una nueva cantidad de sulfuro antimónico rojo con desprendimiento de gas sulfido hídrico, que por no haber en el líquido sulfuro alcalino no puede transformarse en la modificación parda. Los ácidos precipitan ordinariamente los sulfuros metálicos electronegativos disueltos en los álcalis [sin desprendimiento de gas sulfido hídrico, porque este reduce al estado de sulfuro el ácido metálico disuelto. Pero en el caso presente, el ácido antimonioso se ha precipitado ya; durante la descomposición del sulfuro sódico, el sulfido hídrico no encuentra, según esto, ácido metálico que descomponer, y por consiguiente se desprende.

2.º *Por la vía húmeda.*

Se obtiene el kermes por este método hirviendo el antimonio crudo, preparado por porfirización y dilución, con una solución de

carbonato sódico. Cluzel prescribe, como un excelente método para su obtencion, hervir por espacio de tres cuartos de hora 1 parte de antimonio crudo preparado segun queda dicho, con $22\frac{1}{2}$ de carbonato sódico anhidro y 250 de agua, y filtrar el líquido hirviendo. Se puede hervir el líquido filtrado, despues del enfriamiento, con nuevas porciones de antimonio crudo. El carbonato alcalino se descompone en el caso presente como por la fusion, aunque con mas lentitud. Es probable que el producto que se obtiene sea mas homogéneo; es decir que el ácido antimonioso y el sulfido antimonioso se hallarán en él en proporciones menos variables; lo que no sucede siempre operando por la via seca. Segun Liebig, un buen kermes debe contener de 26 á 28 por ciento de ácido antimonioso. Se determina la cantidad de este ácido hirviendo el kermes con el bitartrato potásico: el ácido antimonioso se disuelve, y queda el sulfido antimonioso.

Si en vez de carbonato sódico se hace uso de una disolucion de hidrato potásico, se la hierve con sulfuro antimónico hasta que no se disuelva mas, y se filtra el líquido hirviendo, no se obtiene por el enfriamiento kermes mineral y sí solo un precipitado de sulfido antimonioso; porque en este caso el antimonio se oxida y pasa al estado de ácido antimónico, que forma con la potasa un antimoniato que queda disuelto en el líquido. H. Rose ha sometido á la análisis este precipitado de sulfido antimonioso, y le ha hallado compuesto en cien partes, de 69 de antimonio, 2,25 de potasa y 28,41 de azufre; lo que corresponde á una combinacion de 4 átomos de sulfido antimonioso con 1 de sulfoantimoniato potásico. La formacion de este último se efectúa durante la ebulicion á espensas del aire: el potasio se oxida y el azufre se une al sulfido antimonioso disuelto.

El descubrimiento y preparacion del kermes fué ya descrito por Lemery; pero quedó olvidado hasta que un cirujano francés llamado la Ligerie principió á hacer uso de él con buen éxito como medicamento. En un principio le preparó como un medicamento secreto, y no publicó el método de obtenerle hasta que el gobierno francés le dió una recompensa. Las opiniones han estado muy divididas acerca de la composicion química de este compuesto. Por mucho tiempo se le consideró como un sulfhidrato antimónico. En 1826 hice ver que el kermes no era otra cosa que el sulfuro anti-

mónico que se precipita por el enfriamiento de un vehiculo alcalino y contiene un poco de sulfuro alcalino. Gay-Lussac trató de demostrar en 1829 que es un verdadero oxisulfuro compuesto de óxido y sulfuro, opinion que Liebig quiso confirmar con nuevos hechos; finalmente H. Rose demostró en 1839 que el producto farmacéutico es una mezcla de sulfido antimonioso de color pardo de kermes y de ácido antimonioso, que se precipitan simultáneamente, bajo la forma de cristales microscópicos é incoloros.

Oxisulfuro antimónico.

El óxido y el sulfuro antimónicos se unen en todas proporciones por medio de la fusion, y forman una masa que, despues del enfriamiento, tiene un aspecto vidrioso y color variable. Si predomina el óxido, el vidrio es trasparente y tiene un color rojo hermoso. Cuanto mayor es la cantidad de sulfuro que contiene tanto mas oscuro es su color. Este compuesto se usaba en otro tiempo en la farmacia con el nombre de *vidrio de antimonio* (*vitrum antimonii*). Se tostaba parcialmente el antimonio crudo, y se le fundia en seguida con nueva porcion de este: concíbese muy bien que esta última operacion era innecesaria, puesto que se obtenia dos veces el producto que se deseaba. El vidrio de antimonio unas veces era de color rojo claro y trasparente, y otras pardo oscuro y mas ó menos opaco. Proust perfeccionó despues el método de preparar el vidrio de antimonio. Segun este químico, se mezclan 24 partes de óxido antimónico puro y 1 de azufre, se calienta la materia en un crisol tapado hasta que se funda y en seguida se la vacía. Operando de este modo, se obtiene un vidrio diáfano y de color rojo de jacinto. El vidrio de antimonio no es una combinacion química, y sí una mezcla fundida de un compuesto que contiene óxido ó sulfuro en esceso. En el primer caso es rojo, y en el segundo pardo ó negro, pero en ambos tiene la fractura vidriosa.

El compuesto químico que contiene, ó sea el oxisulfuro antimónico, se encuentra cristalizado en el reino mineral y se le conoce en mineralogía con el nombre de *spiesglanz rojo*. Su forma primitiva es un prisma romboidal oblicuo de eje doble: su color es rojo pardo, y su peso específico está representado por 4,5. Los ácidos

clorohídrico y tártrico disuelven el óxido antimónico y dejan el sulfuro. Su composición es la siguiente:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Sulfuro antimónico	66,69.	2
Oxido antimónico	33,31.	1

Peso atómico, = 5742,204; fórmula, = $\ddot{\text{S}}\text{b} + 2\ddot{\text{S}}\text{b}$ ó $\ddot{\text{S}}\text{b}\ddot{\text{S}}\text{b}^2$.

Para los usos de la farmacia se obtiene este compuesto del modo siguiente: se hace una mezcla exacta con partes iguales de antimonio crudo y nitro, y se la echa por pequeñas porciones en un crisol cuyo fondo debe estar enrojecido; las que se queman inmediatamente con una ligera detonación. Después de haber echado toda la materia en el crisol, se la calienta fuertemente para fundirla. La masa presenta dos capas después del enfriamiento: la superior, fácil de separar, tiene un color de hígado y está constituida por una materia fundida salina que está formada de sulfato potásico, sulfuro de potasio, sulfido antimónico, sulfido antimonioso y antimoniato potásico. Se destina á varios usos farmacéuticos y se la conoce con el nombre de *hígado de antimonio* (*hepar antimonii*). La capa inferior es negra y un poco más vidriosa: se la reduce á polvo, y se la lava con agua hirviendo á fin de separar todo lo que puede haber quedado de la masa salina; resulta un oxisulfuro pulverulento de color pardo amarillento, que se conoce en las oficinas de farmacia con el nombre de *azafran de antimonio lavado* (*crocus antimonii lotus*), para distinguirlo del que no ha sido tratado por el agua, que se denomina *azafran de antimonio no lavado* (*crocus antimonii non lotus*). Este producto farmacéutico contiene todos los sulfuros metálicos estraños que existen en el antimonio crudo.

El oxisulfuro se produce en varias operaciones químicas, y ya he dicho que se forma en la preparación del kermes por la vía seca. Cuando se disuelve el clorido antimónico en el ácido clorohídrico, se diluye la disolución en agua tibia hasta que principia á dar un precipitado que no se redisuelve, y se hace llegar gas sulfido hídrico, de modo que se forme un poco de sulfuro antimónico, ó cuando se echa el sulfido antimonioso de color pardo de kermes recién precipitado y agita bien, se ve que este se combina con el óxido y toma un hermoso color amarillo.

Se obtiene el mismo compuesto colocando un fragmento de hidrato potásico sobre un pedazo de sulfuro antimónico fundido y puro, y humedeciendo el hidrato con algunas gotas de agua. Al cabo de algunos instantes se calienta la materia, y el sulfuro de antimonio adquiere en toda su masa un color amarillo hermoso. Si se le lava en seguida, primero con agua y despues con un poco de ácido clorohídrico frio, de una concentracion insuficiente para producir gas sulfido hidrico, observaremos que el agua disuelve el álcali, y el ácido se apodera del antimoniato potásico. Se le priva despues del ácido clorohídrico lavándole con agua; el residuo de esta operacion es el producto puro. Espuesto al fuego, se funde y convierte en un vidrio de color amarillo. Hasta el dia ignoramos si el producto amarillo contiene el óxido y el sulfuro en las mismas proporciones que el compuesto pardo. El ácido clorohídrico hirviendo le descompone completamente con desprendimiento de gas sulfido hidrico.

2.º *Sulfido antimónico.*

No se le puede obtener por la via húmeda libre de combinacion, porque aislado es tan poco estable, que á una temperatura que esceda muy poco de su punto ordinario de ebulicion, se volatiliza el azufre y queda un residuo de sulfuro antimónico. Se prepara por la via húmeda, bien sea disolviendo el ácido antimónico por medio de la ebulicion con el bitartrato potásico, y precipitando en seguida esta disolucion por el gas sulfido hidrico, ó mezclando el hidrato antimónico todavia húmedo con agua, y haciendo atravesar una corriente de gas sulfido hidrico, hasta la completa saturacion; ó bien vertiendo gota á gota, agitando continuamente, una disolucion de sulfoantimoniato potásico ó sódico en el ácido clorohidrico, del que debe haber un esceso; es decir, que pueda disolver mayor cantidad del antimoniato. Se obtiene tambien saturando una disolucion acuosa de antimoniato potásico por el sulfido hidrico: en este caso se precipita una parte del sulfido antimónico formado; despues se pone en digestion con ácido clorohídrico en esceso tanto el precipitado como la disolucion; esta se debe verter gota á gota y con la precaucion ya indicada.

El sulfido antimónico preparado por cualquiera de estos medios

se lava sobre un filtro, primero con agua acidulada y despues con agua pura, hasta tanto que el líquido de las lociones no enrojecza el papel de tornasol; se prensa la materia y se la deseca á un calor suave, ó en el vacío sobre el ácido sulfúrico.

El sulfido antimónico se presenta de un color amarillo rojizo y sin aspecto cristalino; es muy fusible, pero en este caso se desprende azufre: es insoluble en los ácidos que no oxidan el antimonio, por el contrario, se disuelve con facilidad en los sulfuros é hidratos alcalinos; por medio de la ebulicion desaloja el ácido carbónico y el sulfido hídrico de los carbonatos y sulfhidratos alcalinos. Tratado en caliente por los líquidos que disuelven el azufre, tales como el alcohol, el éter, el sulfido carbónico y la esencia de trementina, abandona parte de su azufre; por esta propiedad algunos químicos le han considerado como una simple mezcla de azufre y sulfido antimonioso.

El sulfido antimónico se usa como medicamento, y se conoce en las oficinas de farmacia con el nombre de *azufre dorado de antimonio* (*sulphur auratum antimonii*). Para los usos de la medicina se le prepara por el método de Mitscherlich, que es el siguiente. Se mezclan bien 18 partes de sulfuro antimónico (8 átomos), 12 de carbonato sódico anhidro (18 átomos), 13 de cal viva (36 átomos) y $3\frac{1}{2}$ de azufre (16 átomos), se coloca la materia en un crisol y se la calienta hasta que se funda. La cal se añade en este caso para descarbonatar la sosa, lo que facilita mucho la operacion. Por la fusion de estas materias se forma sulfoantimoniato sódico; pero como la sulfosal neutra se descompone por el agua separándose los dos tercios del sulfido, los elementos se hallan en tal proporcion que la sal contiene 3 átomos de sulfuro sódico para 1 de sulfido; esta es la razon por qué la sulfosal se disuelve en el agua hirviendo sin descomponerse, y se la precipita despues de filtrada por el ácido clorohídrico ó sulfúrico diluido y exento de plomo; despues se lava el producto y se le deseca.

El sulfido antimónico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Antimonio.	61,59	2
Azufre.	38,41	5

Peso atómico, = 2618,728; fórmula, = SbS^5 ó $Sb^{\frac{22}{5}}$. Su capacidad

de saturación es $\approx 7,68$, ó $\frac{1}{8}$ del azufre que contiene. Sus sales neutras no existen sino en estado anhídrido. El agua descompone sus sulfosales insolubles, de tal modo que la sulfosal soluble que se forma, contiene 1 átomo de sulfido combinado con 3 de sulfobase.

Háse creído que existía entre el sulfido antimonioso y el sulfido antimónico un compuesto correspondiente por su composición al antimoniato antimónico, cuya pretendida combinación había recibido el nombre de *sulfido antimonioso*; pero H. Rose, que ha ensayado prepararla, ha hallado otro resultado, analizando el sulfuro que había obtenido. Cuando se disuelve el antimoniato antimónico en el ácido tártrico, y se hace llegar á la disolución gas sulfido hídrico, se precipita primero el sulfuro y después el sulfido antimónico. Tratando el antimoniato antimónico sólido y reducido á polvo por el agua, y descomponiéndole por el sulfido hídrico, se obtiene sin duda un precipitado cuyas proporciones corresponden á las que se suponen en el indicado sulfuro, pero se ignora si es una combinación ó una simple mezcla.

Fosfuro de antimonio.

El fosfuro de antimonio es blanco y dotado de lustre metálico; su fractura es laminosa. Se funde con facilidad, y en contacto con el aire se quema y produce una llama verdosa y un humo blanco. No se ha examinado si el fósforo contenido en él se oxida en el agua con desprendimiento de gas hidrógeno antimoniado.

Hasta el presente no se conoce ninguna combinación del antimonio con el *carbón*.

Las combinaciones que forma el antimonio con los cuerpos halógenos se describirán en el artículo de las sales de este metal.

COMBINACIONES DEL ANTIMONIO CON LOS METALES.

Seleniuro antimónico.

Se obtiene el seleniuro antimónico fundiendo el antimonio con el selenio: la masa se calienta ordinariamente hasta el rojo, y el selenio puesto en exceso se volatiliza. El seleniuro antimónico se

parece mucho al sulfuro; se funde á el calor rojo, y da una masa metálica, que despues de enfriada tiene un color gris de plomo y testura cristalina. Si se calienta en vasos abiertos, una parte de selenio se desprende; pero al poco tiempo la masa se cubre de una escoria vidriosa. Puede obtenerse esta combinacion por la via húmeda, precipitando una disolucion de tartrato antimónico potásico por el gas selenido hidrico. El seleniuro antimónico fundido con el óxido antimónico da origen á compuestos que corresponden al vidrio de antimonio y á el azafran, á los cuales se asemejan tambien por sus propiedades físicas. Es muy verosimil que el seleniuro antimónico se conduzca con los álcalis como el sulfuro.

Arseniuro antimónico.

Constituye una masa metálica gris y quebradiza, que se encuentra en la naturaleza. El antimonio y el arsénico no destruyen las combinaciones que forma el azufre con cada uno de ellos.

Antimoniuro potásico.

El antimonio se combina fácilmente con el potasio y el sodio: la combinacion se efectúa con desprendimiento de luz, y próximamente á la temperatura á que el antimonio entra en fusion. El compuesto es quebradizo, fusible al calor rojo y descomponible por el contacto del aire y del agua, dejando un residuo de antimonio. Segun las esperiencias de Vauquelin, puede obtenerse con facilidad esta aleacion, mezclando exactamente partes iguales de bitartrato potásico y sulfuro antimónico puro, y aun mejor antimonio metálico, y calentando la materia en un crisol tapado por espacio de media hora hasta el rojo blanco completo. Despues de enfriada la masa, se encuentra en el fondo del crisol un régulo, que echado en el agua produce hidrógeno, cede potasa á el líquido y deja antimonio. La aleacion de antimonio y sodio se obtiene operando del mismo modo con el bitartrato sódico y el antimonio. Segun las esperiencias de Sérullas, se pueden obtener estas combinaciones con los carbonatos potásico ó sódico mezclados con polvo de carbon y de antimonio: cuanto menor sea la cantidad de antimonio que se ponga, tanto mas ricas serán en potasio ó sodio. Este químico ha puesto cobre y plata

los cuerpos que han de producir la aleacion, y parece que la presencia de estos metales no se opone á la reduccion del álcali. Pulverizando finamente la masa y colocándola sobre un papel, se advierte que se calienta y que al poco tiempo aparece roja. El mejor medio para conservarla es sumergirla en petroleo, porque el potasio se oxida al aire. Cuando al preparar esta aleacion se pone exceso de carbon, se obtiene una masa pulverulenta, que se enciende espontáneamente todavia con mas facilidad que la aleacion pulverizada. Segun Sérullas, se puede obtener un piróforo, mezclando exactamente tartrato potásico antimónico con un dos por ciento de su peso de carbon, y esponiendo la materia en un crisol enlodado, por espacio de dos horas, á un calor rojo blanco: se deja enfriar la masa en el crisol, y cuando se la separa, se quema y lanza chispas; este piróforo forma ordinariamente una masa compacta. Ocorre con frecuencia que al separarle del crisol no se quema inmediatamente; pero basta ponerle en contacto con la menor porcion de agua para que estalle con detonacion, y para que las particulas lanzadas en todas direcciones aparezcan luminosas. Es preciso por lo tanto guardarse de tocarle con los dedos, porque su contacto basta ordinariamente para determinar la esplosion, la que ocasionaria que el operador saliese herido en la cara y en las manos. Si antes de destapar el crisol se le deja enfriar por cinco ó seis horas, no se inflama el piróforo si no se le humedece; si se introduce rápidamente el contenido en el crisol en un frasco de boca ancha con tapon esmerilado, el piróforo conserva por algunos años la propiedad de hacer esplosion cuando se le pone en contacto con el agua.

Ninguna de estas aleaciones se volatiliza á la temperatura del rojo blanco.

El antimonio se usa frecuentemente en medicina, y en otro tiempo se ensayó administrarle bajo innumerables formas, de las cuales son muy pocas las que se conservan en el dia. Las preparaciones de antimonio tomadas á ciertas dosis obran como eméticos violentos, y algunas veces al mismo tiempo como purgantes; á menores dosis escitan náuseas, facilitan la espectoracion en las enfermedades de pecho, y mantienen y favorecen la traspiracion insensible. Los frailes fueron los que primero le emplearon como medicamento. Con frecuencia abusaban hasta con sus hermanos de religion, empleándole en grandes dosis administradas á el acaso, que

producian efectos muy funestos; lo que determinó á la Facultad de medicina de Paris á proscribir por algun tiempo los compuestos de antimonio. El nombre del metal está compuesto de una palabra griega *ἀντι*, contra, y otra francesa *moine*, que equivale á decir contrafraile.

En las artes se emplea el antimonio para alearle con el estaño y el zinc, con objeto de darles dureza, y para purificar el oro. El sulfuro de antimonio convierte los metales estraños en sulfuros que quedan eliminados, y se forma antimoniuro de oro, del cual se separa el antimonio por la calcinacion. Su aleacion con el plomo constituye la masa metálica de que se hace uso para fundir los caracteres de imprenta.

5.º DEL CROMO.

El cromo fué descubierto en 1797, por Vauquelin en un mineral de Siberia llamado *plomo rojo*, que es un cromato plúmbico. Despues se ha encontrado este metal en varios minerales, especialmente en el hierro cromado, que es un compuesto de óxido ferroso y óxido crómico, el cual se halla en abundancia en varios países. Con este último mineral es con el que se preparan actualmente las combinaciones de cromo empleadas en las artes.

El óxido de cromo retiene el oxígeno con una fuerza extraordinaria. Sin embargo, mezclado con polvo de carbon se reduce á una temperatura muy elevada; por cuyo medio no se obtiene fundido el cromo, pero sí en grumos. Richter consiguió obtener por este medio pedazos compactos de color gris blanquecino, algo lustrosos, quebradizos y débilmente magnéticos. Su peso específico era de 5,9, y no se oxidaban ni disolvian en el agua régia hirviendo.

Si se coloca óxido crómico verde en un crisol de carbon, y se le espone á un fuego de forja el mas violento, se aglomera y resulta cubierto de una costra granuda con lustre metálico y de color gris amarillento, que es cromo metálico. El interior de la masa es óxido crómico que no ha experimentado alteracion; cuando el calor ha sido bastante intenso y su accion se ha prolongado lo necesario, la costra metálica resulta con bastante coherencia para poderla separar del óxido. Si para operar la reduccion se emplea el bicromato potásico, que se haya hecho detonar previamente con

un poco de azúcar, se obtiene una masa porosa al exterior, metálica, compresible y de color blanco argentino; en lo interior se encuentra otra masa dura, de color verde amarillento, formada de potasa y óxido crómico. La costra porosa blanca es cromo metálico, como el que resulta por el método anterior, pero no es magnético; lo que parece demuestra que el metal obtenido por Richter conténia hierro. Conduce la electricidad; y se disuelve en el ácido fluorhídrico con desprendimiento de hidrógeno; lo que no se observa con la masa de óxido que se encuentra en la parte interior: el agua régia no le oxida ni disuelve; y sus fragmentos pueden estar espuestos por mucho tiempo á la llama del soplete sin que se oxiden sensiblemente.

La poca tendencia que tiene á oxidarse un metal que retiene el oxígeno con mas fuerza que la mayor parte de los demás metales, parece implica cierta contradicción en sus propiedades. Sin embargo, hemos observado lo mismo en el silicio, el cual después de haber estado espuesto á un calor rojo fuerte, no se oxida calcinándole al aire libre ni fundiéndole con nitro; al paso que el mismo cuerpo, antes de haber estado espuesto á el calor rojo, se inflama á una temperatura poco elevada, y es tanta su afinidad para el oxígeno, que descompone el carbonato potásico con producción de luz y calor. Esta semejanza nos conduce á creer, que el cromo, del mismo modo que el silicio, puede hallarse bajo dos modificaciones alotrópicas, y que solo por la via indicada conseguimos obtenerle en este estado, digámoslo así, indiferente, que corresponde á $\text{Si}\beta$.

Podemos convencernos fácilmente de la exactitud de este modo de ver, reduciendo el cloruro crómico anhidro sublimado por medio del potasio, por el mismo procedimiento que hemos indicado para obtener los radicales de las tierras propiamente dichas. El potasio auxiliado por el calor, se une al cloro con desprendimiento de luz y calórico, y se separa cromo potásifero, que tratado por el agua produce gas hidrógeno, y queda un polvo de color gris oscuro que es el cromo reducido, que después se lava y deseca en el vacío sobre el ácido sulfúrico. En este estado de división, toma el cromo, por medio del bruñidor, un lustre metálico gris claro; se inflama á una temperatura poco elevada, pero superior sin embargo á la en que el papel principia á carbonizarse y se quema con un vivo resplandor, dejando por residuo óxido crómico de color verde cla-

ros. Se disuelve en el ácido clorohídrico con desprendimiento de hidrógeno; y produce al mismo tiempo una disolución verde de cloruro crómico. Una gota de ácido nítrico concentrado mezclada con cromo pulverulento, determina, cuando se calienta ligeramente la materia, la oxidación del cromo con producción de una luz vivísima y de óxido crómico verde. El cromo metálico, según esto, se presenta bajo dos modificaciones alotrópicas; la una que designo por $Cr\alpha$, despliega con energía, á una temperatura poco elevada, su afinidad para los demás cuerpos; al paso que la otra, que represento por $Cr\beta$, se encuentra en la apariencia en un estado indiferente, que no entra en acción química, sino á una temperatura muy elevada, y bajo la influencia de reactivos poderosos. Hallaremos estos diferentes estados del cromo en varias de sus combinaciones, así como también en otros metales.

El peso atómico del cromo es 52,00, y se representa por el signo Cr. El átomo doble, $=Cr$, pesa 104,00.

COMBINACIONES DEL CROMO CON EL OXIGENO.

ÓXIDOS DE CROMO.

Hasta el presente solo conocemos con certeza dos grados de oxidación del cromo, si bien hay motivos para creer que forma otros dos, y tal vez la misma serie que el hierro y el manganeso; solo que no se han encontrado todavía los medios convenientes para descubrir los demás grados de oxidación. Los óxidos de cromo bien conocidos son el óxido crómico básico y el ácido crómico.

1.º Óxido crómico.

Se obtiene este óxido por diferentes métodos:

1.º Se disuelve en agua el bicromato potásico (sal que se halla en el comercio), y se vierte gota á gota una solución de carbonato potásico, hasta saturar completamente el ácido libre; en seguida se añade á el líquido una disolución de nitrato mercurioso hasta que deje de formarse precipitado. El precipitado producido que tiene un color amarillo anaranjado es cromato mercurioso. Se vierte sobre un filtro, se lava, deseca y calcina en un crisol de pla-

tino ; por cuyo medio se desprende el oxígeno del óxido mercurioso, una parte de el del ácido y el mercurio, y queda óxido crómico, bajo la forma de un polvo de color verde hermoso.

2.º Se mezclan 3 partes de cromato potásico neutro con 2 de sal amoniaco ; se añade un poco de agua para disolver las sales y se evapora la disolucion hasta sequedad en un crisol de platino. Las sales cambian sus principios constituyentes y se forma cromato amónico y cloruro potásico. La masa desecada se calcina despues en un crisol tapado ; en cuyo caso el amoniaco reduce el ácido crómico. La materia calcinada es una mezela de óxido crómico y cloruro de potasio ; se separa este último cuerpo por medio del agua. Se consigue el mismo resultado, aunque no se disuelvan previamente las sales ; pero en este caso puede volatilizarse un poco de sal amoniaco ; de modo que se obtiene una disolucion de cloruro de potasio coloreada de amarillo por el cromato potásico.

3.º Se calienta el cloruro crómico hasta el rojo en un crisol destapado, mientras se observa que se desprende cloro. El cloruro se hincha, pierde su agua de combinacion y se convierte en una masa porosa, friable, que absorbe el oxígeno del aire, en tanto que se desprende cloro libre. Se experimenta una pequeña pérdida por la formacion del biaci-clorido crómico que se sublima ; el óxido que resulta tiene un color verde hermoso.

4.º Se puede obtener el óxido cristalizado por el método dado por Wöhler. Se vierte en una retorta de cuello largo biaci-clorido crómico ; líquido volátil que describiré entre las sales de cromo. Se introduce el cuello de la retorta en un tubo de porcelana ; ó se le eubre con otro tubo de hoja de lata, y se calienta hasta el rojo esta parte de la retorta. Tan pronto como llega á este grado de temperatura, se calienta el líquido hasta que hierva tranquilamente, á fin de que los vapores que se desprenden atraviesen con lentitud el cuello calentado ; pues de lo contrario, parte de ellos se sustraerian de la descomposicion. Por lo comun no hay necesidad de calentar la panza de la retorta, porque el calor que se trasmite por irradiacion del cuello candente, basta para que el biaci-clorido adquiriera la forma gaseosa cuando se desea. El biaci-clorido está compuesto de 2 átomos de ácido crómico y de 1 de perclorido de cromo. A la temperatura elevada á que se halla espuesto en el cuello candente de la retorta, el cromo del perclorido crómico se oxida á espensas

del oxígeno del ácido crómico, y el exceso de oxígeno se desprende con el cloro. La operación se halla terminada cuando todo el bicloruro se ha volatilizado. Se quita la cubierta del cuello de la retorta, se le corta y divide en dos mitades en el sentido de su longitud por medio del carbon de cortar el vidrio. La parte interior se halla cubierta de una costra negra, compuesta de cristales con puntas salientes, entre los cuales se ven en diferentes puntos algunos perfectamente formados; los que son tanto mas numerosos, quanto con mas lentitud se ha ejecutado la operación. Los cristales tienen la forma de los de la alumina y del óxido férrico, con los cuales el óxido crómico es isomorfo; pero frecuentemente son hemitrópicos (cristales gemelos). Su color es negro, ó mas bien un verde tan oscuro que parece negro. Tienen brillo metálico, son tan duros como la alumina cristalizada (corindon) y cortan el vidrio como el diamante. El polvo de estos cristales es verde, y su peso específico está representado por 5,21.

El óxido crómico calcinado es insoluble en los ácidos, y se encuentra en el mismo estado de indiferencia que $\text{Cr}\beta$, lo que hace sospechar que el radical se encuentre efectivamente en el estado $\text{Cr}\beta$.

Se consigue fácilmente cambiar este estado del óxido, esponiéndole al calor rojo en contacto con el aire, con nitro, ó con un álcali cáustico; por cuyo medio se combina con mas oxígeno y pasa al estado de ácido crómico, que se une á la potasa cáustica y forma una sal soluble en el agua.

Reduciendo el ácido crómico de esta sal, por la via húmeda, se obtiene óxido crómico en el estado en que puede combinarse con los ácidos:

1.º Cuando se mezcla un cromato con una cantidad suficiente de ácido nítrico ó clorohídrico, se añade á la mezcla un poco de alcohol y se calienta la materia, se observa que los elementos de este se oxidan á espensas del ácido crómico; el cual pasa al estado de óxido; el ácido añadido disuelve el óxido, y adquiere un color verde. Si se trata esta disolucion por un álcali cáustico, para lo que es preferible el amoniaco, se forma un precipitado voluminoso de color gris verdoso, que es el hidrato de óxido crómico; del cual una parte queda disuelta en el álcali, especialmente cuando se hace la precipitación con el hidrato potásico ó sódico; pero la porción disuelta se precipita hirviendo el líquido.

2.º Cuando se hierve una disolucion de un cromato alcalino, y se añade al mismo tiempo, gota á gota, otra de polisulfuro potásico (hígado de azufre), el azufre se oxida á espensas del ácido crómico, y se precipita hidrato de óxido crómico: se continúa añadiendo la solucion precipitante hasta descomponer completamente el ácido crómico. Se prepara el óxido crómico para los usos de las artes, hirviendo flores de azufre con la disolucion de cromato potásico que se obtiene cuando se trata por el agua la materia que resulta de calcinar el mineral de hierro cromado con nitro. Esta disolucion tiene álcali libre que disuelve azufre: el ácido crómico se descompone y se precipita hidrato de óxido crómico.

El hidrato de óxido crómico se disuelve en los ácidos, con los que forma sales verdes. Espuesto á la accion del fuego pierde el agua antes de llegar al calor rojo, y queda óxido de color verde oscuro. En este estado se disuelve con mas dificultad en los ácidos; para lo cual es preciso que estos no se hallen muy diluidos y ayudar la accion con el calor, y aun así, la disolucion se efectúa con lentitud.

3.º Si se mezcla bicromato potásico con ácido sulfúrico y alcohol (como diremos con mas estension al hablar del alumbre de cromo en las sales de óxido crómico), el ácido crómico se descompone, y la mezcla se calienta. La disolucion es roja y no verde, y por el enfriamiento se precipita una sal de color rojo ó violado, cristalizada en octaedros regulares, conocida con el nombre de alumbre de cromo, la cual es una sal doble formada de sulfato potásico y sulfato crómico. Disolviendo esta sal en agua fria y añadiendo un ligero exceso de potasa cáustica, se precipita un hidrato azul violado de óxido crómico, soluble en los ácidos, á los que da un color rojo ó violado, y con los cuales forma sales de los mismos colores. Si se precipita esta disolucion por un exceso de amoniaco cáustico, se obtiene una sal básica de color de violeta ó azulado, soluble en un exceso de amoniaco cáustico y el líquido toma un hermoso color rojo. Estas propiedades difieren enteramente de las que ofrece el hidrato de color gris verdoso. Estos dos hidratos de diverso color pertenecen, según esto, á modificaciones isoméricas diferentes del óxido crómico. Si se calienta la disolucion de una sal perteneciente á la modificacion roja, tal como una solucion de alumbre de cromo, hasta $+80^{\circ}$, el color rojo pasa repentinamente al verde, y el álcali

precipita el hidrato de color gris verdoso que forma sales verdes con los ácidos. Con este débil aumento de temperatura, el óxido crómico pasa, en la combinacion que constituye, de una modificacion á la otra. La solucion que cambió su color rojo en verde, concentrada por la evaporation y abandonada al reposo sin privarla completamente del contacto del aire, se vuelve insensiblemente azul, y concluye por tomar su color rojo primitivo. Se deposita nuevamente el alumbre rojo de cromo, y puede precipitarse todavia el hidrato azul. Segun esto, la modificacion verde pasa insensiblemente á la de color rojo. Volveré á ocuparme de esto en el artículo *Sales de óxido crómico*.

Estos dos hidratos tienen la propiedad de perder el agua á cierta temperatura, y tomar un color verde oscuro; si se calienta hasta el rojo naciente el óxido que ha experimentado este cambio, produce una luz muy viva, como si experimentase una combustion, toma un color mas intenso y pasa al estado en que no se combina con los ácidos.

Tenemos segun esto, por lo menos, tres modificaciones isoméricas. Segun todas las probabilidades, el hidrato verde y azul pertenecen al estado alotrópico del cromo representado por $\text{Cr}\alpha$, los que á su vez se diferencian entre sí por la colocacion relativa de los átomos. Dedúcese de esto que en el caso presente hay dos causas de isomeria: 1.^a el estado alotrópico diferente del radical, que da origen á un óxido indiferente y á dos que no lo son; 2.^a el mismo estado alotrópico del radical en estos óxidos (caso de que el radical no tenga tres estados alotrópicos particulares), pero con diferente colocacion de los átomos; pero todo esto no son mas que suposiciones.

El óxido crómico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cromo	70,11	2
Oxigeno	29,89	3

Peso atómico. = 1003,61; fórmula, = CrO^3 ó Cr . El hidrato se compone, segun Schrötter, de 59,7913 de óxido crómico, y de 40,207 de agua = CrH^6 .

Aunque la composicion del óxido crómico es análoga á la del

ácido antimoniaco aquel tiene, sin embargo, menos tendencia que este á unirse con las bases. Cuando se vierte gota á gota la solución de una sal de óxido de cromo en otra de potasa cáustica, se observa que el óxido que se separa se disuelve en la solución alcalina, del mismo modo que la alumina y la glucina; pero por la ebullición se precipita el óxido crómico como la glucina, y el líquido se vuelve poco á poco incoloro. Los cromatos constituidos por bases débiles espuestos á la acción del fuego, se descomponen y dejan una combinación del óxido crómico con la base. Con algunas de estas bases, se forma en las mismas circunstancias una especie de sal doble que no se descompone, en la que una parte de la base se halla combinada con el óxido crómico, y otra con el ácido crómico: el cromato plúmbico suministra un ejemplo de esto. Si se mezcla la disolución de una sal de óxido crómico con otra en exceso de una sal zíncica, se vierte amoniaco cáustico hasta precipitar los óxidos, y despues se añade mayor cantidad para disolver el óxido zíncico, se obtiene un residuo insoluble, compuesto de los óxidos crómico y zíncico, del que el amoniaco no separa el óxido zíncico. El hierro cromado, mineral de que se hace uso para la extracción del cromo, está formado de 1 átomo de óxido ferroso y de otro de óxido crómico; composición que demuestra que la capacidad de saturación del óxido crómico, como óxido electronegativo es, $\approx 9,96$, ó $\frac{1}{3}$ del oxígeno que contiene.

2.º *Acido crómico.*

Se forma cuando se espone el óxido crómico á la acción del fuego con nitro, ó con potasa, pero en el último caso es indispensable que la operación se ejecute en contacto del aire. La naturaleza nos ofrece este ácido combinado con el óxido plúmbico, y tambien, aunque mas rara vez, con el óxido cúprico. Por lo general nos servimos para obtenerle del hierro cromado. Con este objeto se mezcla 1 parte de nitro con 2 de mina reducida á polvo fino; se introduce la mezcla en un crisol de Hesse ó de hierro, y se espone á un calor rojo fuerte y sostenido. Se lixivia con agua la masa calcinada, y se satura el líquido amarillo ó rojo que resulta con ácido nítrico; despues se añade cloruro bárico, y mejor todavía nitrato plúmbico, hasta precipitar completamente el ácido

crómico. Se lava con cuidado el cromato bórico ó plúmbico y calicina: se mezclan 4 partes de cromato plúmbico (ó $3\frac{1}{3}$ de cromato bórico) con 3 de espato fluor puro y exento de sílice, calentado previamente hasta el rojo y reducido á polvo, y 5 de ácido sulfúrico, que ha de haberse calentado hasta la ebulcion, para privarle del agua que pueda desprenderse de él (1). Se introduce la mezcla en un aparato destilatorio de plomo, y mejor todavía de platino, y se la calienta suavemente á la llama de una lámpara de aceite; en cuyo caso se desprende un gas rojo, que en contacto con el aire produce vapores del mismo color ó amarillos. Se conduce este gas á un vaso de platino que contenga un poco de agua destilada, con la cual forma una disolucion de color rojo anaranjado oscuro. Este gas, formado de fluor y de cromo, se descompone en contacto con el agua, en los ácidos fluorhídrico y crómico. Evaporando la disolucion hasta sequedad en un vaso de platino, se desprende el ácido fluorhídrico y queda el crómico. Para asegurarse de que este último ácido no contiene nada del primero en estado de mezcla, se puede añadir, al evaporar el líquido, un poco de cristal de roca en polvo; sin embargo, he observado que esta precaucion es supérflua.

Si en vez de absorber el gas rojo por el agua, se le dirige á un vaso de platino, en el que se ha puesto un poco de agua, y se cubre el orificio con un papel humedecido, se descompone en contacto del aire saturado de humedad que ocupa el vaso, y se deposita al rededor de la abertura del tubo una especie de vegetacion lanuginosa, formada de cristalitos de color rojo de cinabrio, que terminan por llenar toda la cavidad del vaso, y son el ácido crómico. Esta cristalización es muy voluminosa y cede á la menor presion. Si el gas se desprende con lentitud, los cristales que se producen son mas gruesos y mas sólidos, pero menos regulares, y forman siempre una vegetacion de agujas cristalinas aplastadas y estriadas. Estos cristales no contiene fluor químicamente combinado.

(1) Si para ejecutar esta operación hacemos uso del ácido sulfúrico fumante ó del anhídrido, la cantidad que se obtiene de la combinacion gaseosa es mayor que cuando se emplea con este objeto el ácido sulfúrico ordinario, cuya agua descompone una parte.

El ácido crómico puro y libre de combinacion nos era desconocido, hasta que Unverdorben descubrió el método de obtenerle descomponiendo el fluoruro crómico por medio del agua.

Posteriormente, Maus ha indicado otro método para obtenerle, que es tambien aplicable á la preparacion del ácido clórico. Se disuelve en agua el bicromato potásico, y se precipita la potasa por el ácido hidrofluosilícico. Despues de aclarado el líquido se evapora hasta sequedad, á un calor muy suave, en un vaso de platino. Se disuelve la materia en una pequeña cantidad de agua, y queda por residuo un poco de fluoruro silícico-potásico. En este estado de concentracion no se puede filtrar el ácido crómico, porque carboniza el papel y forma una combinacion soluble de ácido y óxido crómicos.

Fritzsche ha dado á conocer un método menos costoso para preparar el ácido crómico: consiste en mezclar una disolucion concentrada de bicromato potásico, con la cantidad necesaria de ácido sulfúrico para formar un bisulfato potásico: el ácido crómico que se separa es muy poco soluble en este líquido y se precipita en gran parte. El mejor método para ejecutar esta operacion consiste, segun Warington, en disolver el cromato en agua caliente, de modo que el líquido resulte completamente saturado, en dejar cristalizar por el enfriamiento el exceso de sal que se ha disuelto, decantar despues la disolucion y mezclar esta por pequeñas porciones con 1,2 hasta 1,5 veces su volúmen de ácido sulfúrico concentrado, el cual debe estar enteramente exento de plomo. La mezcla se calienta fuertemente, y el ácido crómico que se separa permanece disuelto, hasta que por el enfriamiento se deposita bajo la forma de agujas de un hermoso color rojo carmesí: se separan los cristales de las aguas madres, se les coloca sobre un ladrillo de superficie lisa y se les cubre con otro. El ladrillo absorbe pronto las aguas madres ácidas, y los cristales quedan secos. El ácido crómico obtenido por este medio contiene un poco de ácido sulfúrico que le adhiere, y bisulfato potásico. Para purificarle, se le disuelve en agua; se toma una pequeña parte de esta disolucion, y se la satura completamente con cromato bórico; esta disolucion de ácido crómico saturada con cromato bórico, se vierte gota á gota en el resto de ácido hasta que no se forme precipitado de sulfato bórico; pero es preciso cuidar de no poner un exceso de la solucion bórica. Se

filtra el líquido para separarle del precipitado, y se evapora en baño de maría hasta que tenga una débil consistencia siruposa, y por último, se le pone sobre el ácido sulfúrico para que cristalice lentamente. Se separan los cristales de las aguas madres espesas; las que se evaporan por separado, porque contienen bicromato potásico en estado de mezcla. Se puede preparar con ellas el ácido crómico, añadiendo á la disolucion mas bicromato potásico.

Segun Schrötter, se puede obtener tambien el ácido crómico descomponiendo el cromato plúmbico por el ácido sulfúrico, pero es preciso operar de un modo particular: se trata el cromato plúmbico finamente pulverizado con el doble de su peso de ácido sulfúrico concentrado, y se deja la mezcla en digestion por espacio de 12 horas en un sitio templado. En seguida se agita la masa con agua, por cuyo medio se separa el sulfato plúmbico perfectamente blanco. Se deja sedimentar el líquido y se decanta una solucion de color rojo; se vierte un poco de agua sobre la sal plúmbica, que se decanta tambien, y añade á el líquido ácido primeramente decantado. No se puede filtrar el líquido, porque altera el papel. En seguida se le concentra en una retorta para impedir que durante la operacion caiga polvo, pues podria ocasionar el que se formase sulfato crómico. Cuando se observan sacudimientos en la retorta, es prueba de que principia á precipitarse el ácido crómico; entonces se la deja enfriar sin sacarla del baño, y el ácido crómico cristaliza. Las aguas madres despues de una evaporacion prolongada producen mas cristales, pero en menor cantidad que la vez primera; no se obtiene el total del ácido crómico hasta tanto que el residuo llega á tener la densidad de 1,55. Para privar á los cristales de las aguas madres que les adhieren se les coloca sobre un ladrillo de superficie lisa.—Segun Schrötter, el ácido sulfúrico de la densidad de 1,85 disuelve abundantemente el ácido crómico; si se diluye esta disolucion en la suficiente cantidad de agua para que el primero de estos ácidos adquiera un peso especifico de 1,55, se obtiene un precipitado de ácido crómico; si la cantidad de agua fuese mayor, el ácido quedaria disuelto. El ácido sulfúrico diluido solo descompone parcialmente el cromato plúmbico, y aun el concentrado no lo hace de un modo completo; á no ser que se empleen 2 partes de ácido para 1 de cromato plúmbico.

El ácido crómico cristalizado que se obtiene descomponiendo

los cromatos por el ácido sulfúrico, ha sido considerado por mucho tiempo como una combinación química de dos ácidos; esto es, como un sulfato de ácido crómico, cuya opinion se ha probado despues que es errónea. Dimanaba este error de que habiendo necesidad de emplear un esceso de ácido sulfúrico, el ácido crómico que resultaba se hallaba alterado en su pureza por las aguas madres que son muy ácidas.

El ácido crómico evaporado hasta sequedad es de color negro mientras está caliente, y rojo oscuro despues del enfriamiento. Carece de olor, y su sabor es muy ácido, algo estíptico, pero no metálico. Tiñe la piel de color amarillo; el que no desaparece lavando la parte con agua, y si solo por un álcali. Espuesto al aire se convierte en un líquido de color pardo oscuro. Evaporado hasta cierto punto produce por el enfriamiento unos cristales de color rojo claro, que parece le tienen pardo oscuro antes de separarles del líquido en que se han formado. Se considera la forma de estos cristales como un octaedro oblongo; pero no está exactamente determinada. Están compuestos de ácido crómico acuoso, pero se le puede separar el agua por la accion del calor, antes de que el ácido principie á descomponerse. Los cristales de ácido crómico que se forman cuando se descompone al aire el fluoruro crómico adquieren la forma líquida pasada media hora ó poco mas. Si se les calienta rápidamente sobre una hoja de platino, se funden y descomponen en seguida con produccion de una luz viva é instantánea; se desprende oxígeno y queda óxido crómico. Esta descomposicion es análoga á la que experimentan el ácido y óxido clorosos, en la que se desprende oxígeno con produccion de luz; pero en el caso presente se observa que la separacion del oxígeno no es la causa del fenómeno, pues tan solamente le acompaña; porque el óxido crómico produce tambien una luz vivísima cuando pasa á el estado en que es difícilmente atacable por los ácidos. El ácido crómico que ha estado disuelto en el agua, no produce este fenómeno despues de evaporado y desecado, y su descomposicion no se verifica con tanta rapidez. Cuando principia á descomponerse, aparece blanco y deja desprender como un humo rojo, que se cree es debido á el ácido arrastrado por el gas oxígeno. Si se ejecuta el experimento en una retorta de vidrio se advierte que se desprenden indicios de agua, pero en muy corta cantidad para considerarla como de com-

binacion. Unverdorben dice, que introduciendo ácido crómico cristalizado en el gas amoniaco se descompone con desprendimiento de luz, y queda óxido crómico verde. Esta inflamacion es debida, sin duda, á el calor que se desprende al combinarse el ácido con el álcali, y de igual naturaleza que la que produce el fuego sin la presencia del amoniaco.

El ácido crómico se disuelve en el alcohol; la disolucion se descompone por la accion del calor y de la luz: se forma éter y se precipita hidrato crómico, en estado de un polvo granudo de color gris verdoso. El líquido filtrado tiene un color ligeramente amarillo, y no precipita por el amoniaco. Espuesto á la evaporación espontánea en vasos planos, se puede obtener una porcion considerable de ácido, sin que esperimente alteracion. Segun Böttger, cuando se pone un cristal de ácido crómico sobre un vidrio de reloj, en contacto con alcohol anhidro, se nota que se descompone el cristal con produccion de luz y de un vivo movimiento. Si se pone en una retorta de vidrio seca uno ó mas cristales de ácido crómico, y hace llegar á ella alcohol en vapor, el ácido aparece candente y se descompone; el exceso de vapor alcohólico se inflama y quema con esplosion á espensas del aire que se encuentra en el vaso. Cuando se hace caer alcohol, gota á gota, sobre el ácido crómico, se inflama aquel, y el ácido aparece candente. El sulfido carbónico no ofrece un fenómeno semejante de descomposicion con el ácido crómico.

Esponiendo una disolucion acuosa de ácido crómico á la influencia prolongada de la luz solar directa, se deposita con lentitud cromato de óxido crómico, con desprendimiento de oxígeno. Schrötter cree haber obtenido una combinacion química de ácido sulfúrico y ácido crómico, disolviendo ácido crómico cristalizado en el ácido sulfúrico concentrado, hasta que el líquido tomó un color amarillo pardusco, y abandonando despues la disolucion á sí misma por espacio de algunas horas; la combinacion se separa bajo la forma de una masa de color amarillo pardusco. A $+250^{\circ}$ se redissuelve en el ácido, pero vuelve á depositarse por el enfriamiento. Schrötter considera esta combinacion como formada de 1 átomo de ácido crómico y 3 de ácido sulfúrico.—Cuando se calienta el ácido crómico con el ácido sulfúrico concentrado se desprende oxígeno, y se forma sulfato crómico. Segun Balmain, calentando en una

retorta una mezcla de 3 partes de bicromato potásico y 4 de ácido sulfúrico concentrado, se obtiene el gas oxígeno con tanta facilidad y en tal abundancia, que puede considerarse como uno de los mejores medios de preparar este gas para los usos de la química. Si se hace atravesar una corriente de gas sulfuroso por una disolución de ácido crómico, se desoxida este, y el ácido sulfuroso pasa á ácido sulfúrico: primero se precipita cromato de óxido crómico, que se redisuelve en seguida, cuando no se interrumpe la corriente de gas ácido sulfuroso. 2 átomos de ácido crómico dan origen á 1 de cromato de óxido crómico y á 2 de ácido sulfúrico, que permanecen disueltos en el líquido. Una corriente de gas sulfido hidrico, esto es, cuando se la hace pasar por la disolución de ácido crómico, produce un precipitado de hidrato de óxido crómico, mezclado con azufre. El ácido clorohídrico descompone el ácido crómico, en caliente, con desprendimiento de cloro y producción de cloruro crómico. Una mezcla de estos dos ácidos disuelve el oro. Todas las sales formadas por los primeros grados de oxidación, se sobreoxidan á espensas del ácido crómico, especialmente si se calienta la mezcla.

El ácido crómico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cromo.	53,97.	1
Oxígeno	46,03.	3

Peso atómico, = 651,815; fórmula, = CrO^3 , ó $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. Su capacidad de saturación es = 15,34, ó $\frac{1}{3}$ del oxígeno que contiene. Este ácido puede formar además sales ácidas y básicas. Estas sales por lo común tienen colores muy vivos; razón por la que Vauquelin dió á el metal el nombre de *cromo*, de $\chi\rho\acute{o}\mu\alpha$, color. Se combina también con el percloruro crómico, y forma el biaci-clorido crómico, del mismo modo que con los cloridos de otros radicales, con los que produce compuestos definidos, que describiré en el tratado de las sales.

El *cromato de óxido crómico* ha sido considerado por mucho tiempo como un grado particular de oxidación, y se le denominaba *óxido crómico*, nombre que se da hoy al óxido verde, que entonces se designaba con el de *óxido cromoso*. El mejor método para obtenerle consiste en verter gota á gota una solución

concentrada de cromato potásico neutro en otra de una sal de cromo tambien neutra. Las sales cambian sus elementos, y se forma un precipitado de color amarillo claro, que es el cromato de óxido crómico. Operando en esta forma, el resultado de la descomposicion es CrCr^3 . Si, por el contrario, se vierte la disolucion de la sal de cromo en la de cromato potásico neutro, se forma al principio la misma combinacion amarilla; pero por la agitacion toma un color pardo: la sal potásica neutra se apodera del ácido crómico, y se trasforma en bicromato potásico. Despues de lavado (en cuya operacion se disuelve una parte del producto, dando á el liquido un color amarillento) y desecado, se presenta de color gris pardo. Se obtiene la misma combinacion calentando suavemente el nitrato crómico, hasta que deje de haber produccion de vapores nitrosos; resulta en este caso bajo la forma de una masa esponjosa. Todavía no ha sido analizada, pero es de presumir que esté compuesta de 1 átomo de óxido y otro de ácido $\text{Cr} + \text{Cr}$, combinacion en que existe 1 átomo de cromo para 2 de oxígeno, y que por consecuencia se halla en un estado de saturacion correspondiente á la de los bióxidos de varios metales.

Ademas es muy posible, segun esto, que sea un *bióxido de cromo* particular; porque una disolucion diluida de hidrato potásico no le descompone en hidrato de óxido crómico y ácido crómico. Esta opinion tiene en su favor una esperiencia de Maus, que comprueba que digiriendo una solucion de ácido crómico con hidrato de óxido crómico hasta que se sature completamente, se obtiene una solucion de color rojo pardo, en la que segun las esperiencias de este químico, 1 átomo de hidrato de óxido crómico se halla combinado con 4 de ácido crómico. Evaporando esta solucion hasta sequedad en baño de maría, se obtiene una materia de color rojo pardo, nada cristalina, que se redisuelve completamente en el agua, de cuya disolucion el hidrato potásico precipita el óxido pardo y no el hidrato de óxido crómico; segun esto el álcali la fracciona en ácido crómico y en el óxido de que se trata, y por consiguiente la combinacion está formada no de $\text{Cr} + 4\text{Cr}$, sino de 1 átomo de bióxido y de otro de ácido $\text{Cr} + \text{Cr}$, en la que existen 2 átomos de cromo para 5 de oxígeno.

Segun Barreswil, se obtiene un grado de oxidacion superior á el del ácido crómico cuando se mezcla una solucion de ácido crómico con ácido clorohídrico diluido, saturado de hidrato de sobróxido bárico; el liquido en estas circunstancias toma un color azul. Para aislar el compuesto azul, se agita la solucion con éter, que toma un color azul oscuro, y el liquido se descolora. Se puede concentrar el liquido etéreo azul por la evaporacion espontánea; mas á cierto grado de concentracion, se vuelve incoloro, y la combinacion azul se descompone. Algunos esperimentos ejecutados hasta el dia parece demuestran que el cuerpo azul está formado de 2 átomos de cromo y 7 de oxígeno; composicion análoga á la de los ácidos hipercrómico é hipermangánico. Pero no se consigue combinar este cuerpo con las bases sin que se descomponga; unicamente con la quinina, base vegetal, es con la que forma una sal azul.

Nitruro de cromo.

Quando se calienta el cloruro crómico anhidro en una corriente de gas amoniaco seco, se forma sal amoniaco que se sublima, al mismo tiempo que el cloruro se descompone con produccion de una luz roja purpúrea y queda un polvo de color de chocolate. Este polvo adquiere lustre metálico por medio del bruñidor; espuesto á la accion del calor en contacto con el aire, se inflama y quema con produccion de una luz viva y se trasforma en óxido crómico; Liebig, que es el primero que ha ejecutado este esperimento, en una época en que no se conocian los nitruros metálicos, tuvo al producto indicado por cromo metálico. Schrötter demostró despues que era un compuesto de cromo y nitrógeno.

Para prepararle es preciso hacer uso del cloruro crómico sublimado y anhidro; el cloruro crómico obtenido por la via húmeda, al mismo tiempo de perder el agua se trasformaria en cloruro básico, cuyo óxido, mezclándose con el nitruro de cromo, haria que el producto resultase de aspecto variable, segun la mayor ó menor cantidad de óxido que contuviese.

El nitruro de cromo tiene la propiedad, del mismo modo que el nitruro de fósforo, de retener el nitrógeno al calor rojo, si se impide la combustion del cromo, interceptando el acceso del aire. Calentando en una retorta una mezcla de nitruro de cromo y óxido cu-

prico, se quema el nitruro á espensas del óxido con produccion de luz y gas nitrógeno, mezclado con gas óxido nítrico. Espuesto á la accion del calor en medio de una corriente de oxígeno seco, se inflama entre $+150^{\circ}$ y $+200^{\circ}$, y se quema con una débil llama roja, trasformándose en óxido crómico: en esta operacion se desprende gas nitrógeno mezclado con vapores rojos de ácido nitroso. Schrötter es el único que hasta el presente ha estudiado esta combinacion, y segun él, está formada de 2 átomos de cromo y 5 equivalentes de nitrógeno $=CrN^5$. El cromo descompone tambien el amoniaco en nitrógeno que se combina con el metal y en hidrógeno que se desprende: 1 átomo de cloruro crómico y 1 equivalente de amoniaco se descomponen exactamente en CrN y $3HCl$. Se necesitan, segun esto, 4 equivalentes mas de amoniaco que suministren su nitrógeno. Mas en todas estas esperiencias, Schrötter obtuvo un producto mezclado con óxido crómico, lo que prueba que no se sirvió de cloruro crómico exento de óxido, y por consecuencia el resultado analítico del nitruro de cromo debe confirmarse por nuevas investigaciones, antes de que se pueda admitir tan estraña composicion.

SULFUROS DE CROMO.

Sulfuro crómico.

Se prepara este sulfuro esponiendo el óxido crómico á la accion de los vapores del gas sulfido carbónico á un calor rojo blanco. Se puede obtener tambien:

- a. Calentando una mezcla de azufre y cloruro crómico; pero en este caso la descomposicion no es completa; se consigue este objeto y obtiene un sulfuro crómico puro, cuando se calienta el cloruro crómico en medio de una corriente de gas sulfido hidrico.
- b. Preparando una mezcla exacta de hidrato crómico y azufre, y calentándola en el vacío. (El azufre no ejerce accion sobre el óxido crómico calcinado.)
- c. Fundiendo á una temperatura muy elevada óxido crómico con persulfuro de potasio; despues se priva al producto del sulfuro de potasio tratándole por el agua.
- d. Introduciendo el ácido crómico seco en un vaso de vidrio, lleno previamente de gas sulfido hidrico. El ácido crómico se descompone con produccion de una luz muy viva: resulta agua y azufre, y

queda sulfuro crómico fundido, de color gris de hierro. Por último:

e. Cuando se mezcla azufre con el cromo en estado de $Cr\alpha$, ó tal como se le obtiene cuando se le reduce por el potasio, y se calienta la materia, se combinan los dos cuerpos con producción de luz:

El sulfuro crómico tiene un color gris oscuro sin apariencia metálica. Si se le tritura en un mortero se reduce á un polvo de color negro, que se aglomera cuando se le comprime con alguna fuerza durante la trituración, y puede adquirir por este medio un lustre metálico semejante al del hierro. El sulfuro que se obtiene por medio del cloruro y del sulfido hídrico es negro, lustroso y cristalino. El preparado con el persulfuro de potasio se asemeja á la plumbagina que ha sido frotada, y tiene un aspecto cristalino. Es fácil tostar el sulfuro crómico calentándole al aire libre. Se disuelve en el ácido nítrico y aun mejor en el agua régia; pero si al tiempo de prepararle la descomposición ha sido incompleta, de modo que la masa contenga todavía óxido crómico, este último quedará por disolver. La potasa y el sulfuro de potasio no le disuelven. Este sulfuro no se puede obtener por la vía húmeda, porque cuando se vierte sulfuro de potasio en una disolución de óxido crómico, se precipita hidrato crómico y se desprende gas sulfido hídrico.

El sulfuro crómico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cromo.	53,83.	2
Azufre.	46,17.	3

Peso atómico, =1307,126; fórmula, = Cr^2S^3 ó Cr . Este sulfuro es básico y forma sulfosales particulares.

El cromo forma con el azufre sulfidos, que corresponden por su composición á sus grados superiores de oxidación, pero son poco estables. Cuando se hace pasar por mucho tiempo una corriente de gas sulfido hídrico al través de una disolución de cromato potásico, el líquido adquiere un color pardo oscuro, y concluye por volverse opaco, en cuyo caso contiene sulfocromato potásico. Los ácidos precipitan el sulfuro de cromo, el cual tiene un color pardo, y se descompone inmediatamente en el líquido. Cuando se le diluye en una masa considerable de agua, y se le calienta en un vaso abierto, el

potasio, el cromo y el azufre se oxidan con suma rapidez, y el color pardo del líquido pasa á amarillo. Si no se diluye el líquido se forma un precipitado verde durante la digestion.

Cuando se mezcla una disolucion de ácido crómico con otra muy diluida de sulhidrato amónico, el líquido toma un color pardo, debido á la formacion de un sulfocromato; pero al mismo tiempo se produce un precipitado abundante de color gris verdoso, que tiene el aspecto de una mezcla de azufre y de hidrato crómico, el cual, mientras se le lava y deseca, se convierte efectivamente en una mezcla de esta naturaleza. Sin embargo, recien formado, no parece tiene esta composicion, porque disuelto en la potasa cáustica da un líquido de un hermoso color verde de prado, y queda hidrato crómico que no es atacado por el álcali. Si se mezcla el líquido alcalino verde con un ácido, se desprende gas sulfido hídrico, se precipita azufre y queda en la disolucion una sal crómica verde. Este sulfuro verde es insoluble en el amoniaco cáustico, así como tambien en el sulhidrato amónico. Es probable que, durante su formacion, una parte del azufre del sulhidrato se oxide á espensas el ácido crómico.

Fosfuro de cromo.

El cromo se combina con el fósforo. El mejor medio de producir esta combinacion consiste en colocar el fosfato crómico en un crisol brascado y calentarle á un fuego de forja. Obtiénese en este caso fosfuro de cromo, bajo la forma de una masa deprimida de color gris claro, poco lustrosa y coherente. Segun H. Rose, se obtiene tambien el fosfuro de cromo; calentando el cloruro crómico sublimado y anhidro, en una corriente de gas fosfuro de hidrógeno; se separa ácido clorohídrico y un poco de fósforo, y queda fosfuro de cromo bajo la forma de un polvo negro. Este cuerpo conduce la electricidad, y aparece perfectamente reducido en toda su masa. Calentado al soplete, se oxida con suma dificultad á la llama exterior, y los flujos se apoderan de él con una lentitud estrordinaria. Es insoluble en los ácidos; el agua régia, aun despues de dos horas de ebulicion, apenas adquiere color, y el ácido fluorhídrico no ejerce accion alguna sobre él. El hidrato potásico no le ataca por la via húmeda, ni le descompone por la fusion, sino á un calor rojo cereza; en cuyo caso se produce un gas que

se inflama y quema con llama amarilla sin percibirse olor de fósforo. La masa no toma el color del ácido crómico que se forma, hasta después de pasado algun tiempo que ha cesado el desprendimiento^o del gas, ó cuando se añade nitro. El fosfuro de cromo obtenido por medio del carbon no ha sido analizado; el preparado haciendo pasar la corriente de fosfuro de hidrógeno contiene, segun H. Rose, 1 equivalente de cada elemento, =CrP.

El cromo se combina en muchas proporciones con los *cuerpos halógenos* (Véase *Salas de cromo*).

Hasta el presente no conocemos ninguna combinacion del cromo con el *carbono, boro y silicio*.

Para conocer si un mineral contiene cromo, es preciso calcinarle con un álcali, y tratar por el agua la masa que resulta, la cual disuelve el cromato potásico formado, y toma un color amarillo bien perceptible, aun cuando la cantidad de ácido crómico sea muy corta. En seguida se satura el álcali libre con ácido nítrico, y se mezcla la sal neutra con nitrato mercurioso, con cuya sal, el ácido crómico produce un precipitado rojo. Calcinando el precipitado de cromato mercurioso, queda el óxido crómico verde. Si la cantidad de cromo es muy pequeña, puede descubrirse mejor por el método de Vauquelin, que consiste en saturar el líquido alcalino amarillo por el ácido nítrico, evaporarle hasta sequedad, redissolver la masa que queda por residuo, verter un exceso de ácido nítrico en la disolucion filtrada y digerirla después en un frasco tapado con un poco de sulfhidrato amónico; por cuyo medio el ácido crómico se reduce al estado de óxido crómico. Después de separar por la ebullicion el gas sulfido hidrico que ha quedado en libertad, se añade potasa cáustica al líquido hirviendo, y el óxido verde se precipita. Es fácil descubrir el cromo por medio del soplete, aun cuando exista en cantidad muy pequeña en el fragmento del mineral que se examina. Con este objeto se le funde con borax, y mejor todavía con el fosfato amónico-sódico, y se obtiene un glóbulo de color verde esmeralda (1), que conserva su color, tanto al fuego de oxidacion como al de reduccion; el óxido de cromo se distingue por este carácter del cobre, que solo produce un color verde al fuego de oxi-

(1) El óxido crómico es el principio colorante de la esmeralda.

dacion, y de el urano que únicamente le ofrece al de reduccion.

Hasta ahora no se ha hecho uso del cromo en medicina; no obstante, Jacobson preconiza el cromato potásico neutro como emético. El ácido crómico, en disolucion medianamente concentrada, ha sido empleado para conservar las piezas anatómicas y resguardárlas de la putrefaccion. Se combina con las partes albuminosas (formadas de proteina) de la materia animal, las que adquieren por este medio una consistencia bastante considerable para poderlas disecar, lo que antes era imposible; el cerebro y humor vítreo del ojo se hallan en este caso. Segun C. G. Gmelin, el ácido crómico ejerce una accion venenosa, especialmente en estado libre. El óxido crómico tiene muchos usos en diferentes manufacturas, y se emplea como color verde para pintar sobre los esmaltes y porcelana. Resiste todos los grados de calor sin experimentar alteracion; lo contrario de lo que sucede con el óxido de cobre. Un esmalte verde de óxido crómico aplicado sobre hojas de plata ó de cobre, forma una capa que imita perfectamente el dorado. El cromato plúmbico es uno de los colores amarillos mas hermosos y menos alterables; se prepara en grande, no solo para la pintura, si que tambien para teñir las telas.

6. DEL VANADIO.

El vanadio fué descubierto por Sefström en 1830 en un mineral de hierro de Suecia, notable por su estraordinaria ductilidad, procedente de la mina de hierro de Taberg, próximo á Jönköping, en Simalandia. El nombre de este nuevo metal se deriva de *Vanadis*, divinidad escandinava. Hasta el dia se ignora en qué estado y forma se halla el vanadio en la mina de Taberg. Hállase tambien en Méjico en una mina de plomo de Zimapan. Don Andrés del Rio, que habia ya analizado esta mina en 1801, anunció haber hallado un metal nuevo, al que dió el nombre de *eritronio*, pero el mineral de Zimapan fué analizado poco despues por Collet-Descotils, y dijo que el eritronio era cromo impuro. Don Andrés del Rio adoptó segun parece la opinion del químico francés, y consideró el mineral como un subcromato de plomo; asi que, este metal tan próximo á su descubrimiento, permaneció todavía desconocido de los químicos por espacio de treinta años. Despues que Sefström des-

cubrió el vanadio, Wöhler halló que el mineral de Zimapan contenia ácido vanádico y no ácido crómico. En fin, posteriormente se ha hallado el mismo mineral en Wanlokhead en Escocia. Además se ha encontrado el vanadio en el cobre esquistoso de Mansfeld, en el mineral negro de uranio, en algunos minerales de hierro de Sajonia, en el *bohnenerz* de la vertiente del nordeste del Harz, y en otras muchas localidades.—He tenido ocasion de estudiar las propiedades de este metal y las de sus combinaciones con algunos pedazos que Sefström tuvo la bondad de poner á mi disposicion.

Habiendo observado Sefström que las escorias procedentes de la afinacion del hierro de Taberg contenian mas vanadio que el mineral de hierro de que procedian, hizo uso de ellas para obtener este metal, en las que se encuentra en estado de ácido vanádico; para lo cual empleó el método siguiente: Se porfirizan las escorias procedentes de la afinacion del hierro, se las mezcla con nitro y carbonato sódico, en la proporcion de una parte de escorias para otra de nitro, y dos de carbonato sódico, y calcina fuertemente la materia por espacio de una hora. Se pulveriza la masa despues de enfriada, se la trata con agua hirviendo, se filtra el líquido, se satura el exceso de álcali con ácido nítrico, y se precipita por el cloruro bárico ó por el acetato plúmbico. El precipitado, que es un vanadato bárico ó plúmbico, y contiene además fosfato bárico ó plúmbico, ácido silícico, zircona y alumina, se descompone, estando todavía húmedo, por el ácido sulfúrico concentrado: el líquido adquiere inmediatamente un color rojo oscuro, y despues de haber dejado la mezcla en digestion por espacio de media hora, se añade alcohol y se la digiere de nuevo; en este caso se forma éter, y el ácido vanádico queda reducido á un óxido salificable, cuya disolucion tiene un color azulado. Se filtra el líquido y evapora la disolucion azulada, y cuando tiene una consistencia siruposa, se la mezcla en un crisol de platino con un poco de ácido fluorhídrico, á fin de eliminar una porcion de sílice, que es casi imposible separar por otro medio: se continúa la evaporacion á fuego desnudo, y se concluye por separar el ácido sulfúrico á el calor rojo. El residuo que consiste en ácido vanádico impuro, se funde con nitrato potásico que se añade por pequeñas porciones. El ácido vanádico se apodera de la potasa, y el ácido nítrico se desprende: se continúa añadiendo nitro hasta tanto que, enfriando una pequeña porcion de la masa,

se observa que no aparece de color rojo. Puede hacerse uso de los carbonatos alcalinos, pero cuando se emplea el nitro, la zircona y la alumina se disuelven en menor cantidad al tratar el vanadato potásico por el agua. Se disuelve la masa en agua, se filtra, se lava el residuo, que contiene todavía una cantidad de vanadio que no debe despreciarse, y se introduce en el líquido un pedazo de sal amoniaco bastante grande para que no se disuelva completamente. A medida que la sal se disuelve, se observa que se forma un precipitado blanco y pulverulento de vanadato amónico, que es insoluble en un líquido saturado de sal amoniaco. El fosfato amónico queda disuelto, pero cuando el líquido está alcalino, lo que sucede cuando se hace uso de los carbonatos para disolver el ácido vanádico, se precipita siempre subfosfato amónico que es insoluble en un líquido alcalino. Se debe lavar primero el vanadato amónico con una disolución de sal amoniaco, y despues, para separar la sal amoniaco, con alcohol de la densidad de 0,86. Se le disuelve de nuevo en agua hirviendo mezclada con un poco de amoniaco, se filtra y deja que cristalice; de esta sal es de la que separa despues el ácido ú óxido vanádicos, calentándola suavemente en vasos abiertos cuando se quiere obtener el ácido, y en vasos cerrados si es el óxido lo que se desea aislar.

El residuo de que he hecho ya mencion es un compuesto básico de ácido vanádico, alumina, zircona y sílice, del que se estrae el vanadio por medio de un sulfhidrato alcalino, ó fundiéndole con carbonato potásico y azufre. Se forma sulfovanadato potásico, del que se puede precipitar el sulfido vanádico por medio de un ácido, tal como el sulfúrico.

El vanadio es un metal muy difícil de reducir por los medios ordinarios; es decir, calentándole en estado de óxido en un crisol de carbon; porque solo se reduce en los puntos en que se halla en contacto con el cuerpo reductor, quedando en el centro de la masa un subóxido infusible, como el mismo vanadio, á la temperatura á que el manganeso entra en fusion.

Se reduce fácilmente, con el potasio: para esto se toman fragmentos de ácido vanádico fundido previamente, y se les mezcla en un crisol de porcelana, con potasio reducido tambien á fragmentos de igual volúmen; se asegura bien la tapadera y se espone el crisol á la llama de una lámpara de alcohol; la reduccion es casi instantánea,

se verifica con una especie de detonacion. Despues de enfriado el crisol, se le sumerge en agua para que se disuelva la potasa, y se recoge el vanadio sobre un filtro, el cual se presenta bajo la forma de un polvo negro, que á la luz radiante brilla, y por medio del bruñidor adquiere un lustre metálico agrisado. Pero bajo esta forma no podemos tener una idea exacta del verdadero aspecto del vanadio reducido, del mismo que no la tendríamos del oro compacto, si solo le conociésemos bajo la forma de polvo en que se nos presenta cuando le precipitamos por medio de una sal ferrosa.

Cuando para reducir el vanadio hacemos uso del método que H. Rose ha dado á conocer para reducir el titanio, el resultado de la operacion es mas satisfactorio que con el potasio. Para esto se prepara el clorido vanádico, haciendo pasar una corriente de cloro por una mezcla de óxido vanádico y carbon bien seco; se introduce el clorido obtenido, que es un líquido volátil y fumante, en un bola soplada en un tubo de barómetro, y se hace pasar por él una corriente de gas amoniacó seco, hasta que el clorido se sature completamente; lo que se efectúa en poco tiempo y con producción de calor. En seguida se coloca una lámpara de alcohol debajo de la bola, pero no se interrumpe la corriente de amoniacó. Se sublima sal amoniacó que se puede desalojar del tubo calentando una parte de este por medio de otra lámpara. El vanadio reducido queda en la bola, y una parte, si bien poco considerable, se reduce en el punto en que se ha calentado el tubo. Rompiendo en seguida la bola en dos mitades, se encuentra el vanadio bajo la forma de una costra de color blanco de plata, que por la parte que ha estado en contacto con el vidrio es especular y de color blanco de acero pulimentado. Si no se ha espulsado completamente el aire y el agua, queda en medio de la masa una pequeña cantidad de un polvo negro, que se separa fácilmente, que es subóxido de vanadio.

El vanadio es blanco, y cuando está pulimentado se parece mucho á la plata y al molibdeno, que es el metal que tiene mas semejanza con él. No es dúctil; por el contrario se reduce fácilmente á un polvo de color gris de hierro. No he tenido la cantidad necesaria de él, bajo una forma conveniente, para determinar su peso específico. Es buen conductor de la electricidad, y muy negativo respecto al zinc. El polvo de vanadio que se obtiene cuando

se le reduce por el potasio, se enciende á una temperatura inferior á el calor rojo, se quema con poca energía y deja un óxido negro. El vanadio se disuelve fácilmente en el ácido nítrico y en el agua régia, cuya disolucion tiene un hermoso color azul. Los ácidos sulfúrico, clorohídrico y fluorhídrico no le atacan, aun estando concentrados é hirviendo. En contacto con los hidratos alcalinos, no se oxida aun cuando se le esponga al calor rojo, siempre que no tenga acceso al aire. Tanto las disoluciones del óxido vanádico en los ácidos, como la del ácido vanádico en un exceso de potasa cáustica, no precipitan vanadio metálico por medio del zinc.

El átomo de vanadio pesa 856,892 y se representa por V. Se conocen tres grados de oxidacion del vanadio, que son;

1.º *Subóxido de vanadio.*

Se obtiene reduciendo el ácido vanádico á el calor rojo por el gas hidrógeno, ó fundiendo el ácido vanádico en una cavidad practicada en un carbon. En el primer caso el subóxido conserva la forma y el lustre de las facetas cristalinas del ácido, pero se vuelve negro, y en el segundo, ofrece el aspecto de una masa compacta, fácil de reducir á un polvo dotado de brillo semi-metálico y de color de plombagina. El hidrógeno, en contacto con el subóxido, no le descompone á la mayor temperatura que puede resistir un tubo de porcelana, colocado en un horno pequeño de reverbero. El subóxido, cualquiera que sea el medio por el cual haya sido obtenido, siendo compacto, es buen conductor de la electricidad, y escede infinitamente, como electromotor negativo, á el cobre y aun á el platino y á el oro. Hasta el presente no se le ha podido combinar con otros cuerpos, ni con los ácidos ni con las bases. El que se obtiene por medio del gas hidrógeno, se oxida poco á poco, en contacto con el aire, sin cambiar de aspecto, y cuanto menor ha sido la temperatura á que se ha formado, tanto mayor es la prontitud con que se efectúa la oxidacion. Nos cercioraremos de que se ha oxidado echándole en agua, en cuyo caso esta adquiere un hermoso color verde, debido á que se disuelve una combinacion de que nos ocuparemos mas adelante. Cuando se le calienta, al aire libre se enciende y quema, y deja por residuo una masa negra que

no se funde. El gas cloro le convierte en clorido y ácido vanádicos. Está constituido por:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Vanadio	89,538.	1
Oxigeno	10,862.	1

Peso atómico, = 956,892; fórmula, = VO ó V.

2.º *Oxido vanádico.*

Se obtiene por la via seca, óxido vanádico puro, mezclando intimamente 9 ½ partes de subóxido de vanadio con 11 ½ de ácido vanádico, y calentando la materia hasta el rojo blanco en una atmósfera de gas ácido carbónico. Se puede obtener tambien esponiendo al fuego el vanadato amónico en una retorta, hasta que deje de desprenderse amoniaco. Pero en este caso jamas es puro, porque se halla mezclado con subóxido y combinado en parte con ácido vanádico. Se prepara por la via húmeda, precipitando una sal vanádica azul, que ha de haberse tratado previamente por el sulfido hídrico, por el azúcar ó por el alcohol, á fin de destruir todo el ácido vanádico que puede existir en ella. Se precipita esta disolucion por el carbonato sódico, procurando que haya un ligero exceso de este. Se forma un precipitado blanco agrisado, que se recoge sobre un filtro y lava por medio del frasco de locion; por cuyo medio el filtro permanece constantemente lleno de agua, y se impide el contacto del aire con el precipitado. Se exprime este entre dos hojas de papel sin cola, y se le deseca en el vacío. Este cuerpo de color gris pardusco, es el hidrato vanádico, el cual contiene algunas veces indicios de ácido carbónico. Calentado en el vacío hasta el rojo, se desprende agua y queda el óxido bajo la forma de un polvo negro, que no restablece el color azul del papel de tornasol enrojecido, ni enrojece el papel azul. El óxido vanádico no se funde á la temperatura á que se ablanda el vidrio. Es insoluble en el agua; pero si se le deja por mucho tiempo en contacto con ella, esta adquiere poco á poco un color verde, debido á que pasa á un grado mayor de oxidacion. El hidrato, espuesto al aire, se oxida con prontitud, y toma primero un color pardo y despues verde; por la desecacion se vuelve negro. Más adelante nos ocuparemos todavia de él. El

Óxido vanádico calcinado se disuelve completamente en los ácidos, pero con lentitud. La solución es azul, y el óxido figura como base. Sin embargo, se combina con las bases, y forma sales que podemos llamar *vanaditos*. Los carbonatos alcalinos le disuelven, y la disolución, que es de color pardo oscuro, contiene un vanadito y un bicarbonato. Los bicarbonatos le disuelven también, pero la disolución que producen es de color azulado y parece contiene un carbonato neutro vanádico y alcalino.

El óxido vanádico ó ácido vanadoso está constituido por :

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Vanadio.	81,056.	1
Oxígeno.	18,944.	2

Peso atómico, =1056,892; fórmula, =VO² ó \ddot{V} . Su capacidad de saturación como ácido es, =9,472, ó $\frac{1}{2}$ de su oxígeno.

3.º *Acido vanádico.*

Se obtiene esponiendo el vanadato amónico en un crisol de platino destapado á una temperatura próxima al rojo, y agitando la masa de vez en cuando. El vanadato amónico se descompone; adquiere primero un color negro, y luego, á medida que absorbe el oxígeno del aire, toma un color rojo pardo, que por el enfriamiento disminuye gradualmente, y por último le adquiere de orin. Cuanto mas fino es el polvo de la sal amónica, mas bajo es el color del producto. El ácido preparado por este medio toma, cuando se le tritura, el color del hidrato de óxido férrico que se forma en la superficie del hierro sumergido en el agua. Carece de olor y sabor; enrojece fuertemente el papel de tornasol humedecido, y se funde al calor rojo naciente; en este estado se le puede esponer al rojo blanco sin que pierda oxígeno, si se le pone á cubierto de la acción de las sustancias combustibles. En estado de fusión puede cristalizar por el enfriamiento, en cuyo caso ofrece un fenómeno que merece se haga mención de él. Se solidifica á una temperatura á la que de día no es luminoso; pero al cambiar de estado, se observa un círculo de fuego que se propaga de la circunferencia al centro, efecto debido al calórico latente puesto en libertad; la masa permanece roja mientras dura la cristalización. El ácido se contrae mucho

al solidificarse, y se separa fácilmente del crisol. En este caso tiene un color rojo amarillento, y está formado, en la totalidad, de agujas cristalinas entrelazadas. Se encuentran con frecuencia algunos huecos tapizados de cristalitos perfectamente regulares, cuya forma y magnitud podrá determinarse cuando se repita el experimento con unas cinco dracmas y media. El ácido vanádico fundido es trasparente en los bordes y de color amarillento. Cuando es impuro y se halla reducido parcialmente á óxido no cristaliza: pero al tiempo de solidificarse, forma como unas escrescencias semejantes á la coliflor, y la masa tiene un color negruzco. Si contiene una pequeña cantidad de óxido cristaliza, pero toma inmediatamente un color de violeta. El ácido vanádico no conduce la electricidad. El agua disuelve una corta cantidad de él, y la comunica un color amarillo claro. Si se echa ácido pulverulento en una masa de agua y se le agita bien, la da un color amarillo y permanece en suspension en ella por espacio de muchos dias. 1000 partes de agua hirviendo apenas disuelven 1 de ácido vanádico, pero el líquido, despues de enfriado, permanece claro. El ácido se precipita por la evaporacion y forma unos anillos concéntricos de color rojo. Las últimas porciones producen cristales amarillentos microscópicos, que se vuelven verdes cuando se les espone á la accion del calor; este cambio en el color es debido á una combinacion del ácido y óxido vanádicos, que se forma, segun parece, por la accion reductriz del polvo que se halla suspendido en el aire, y se precipita. En general, es imposible obtenerle cristalizado por la via húmeda, y es imposible tambien aislarle de una disolucion, porque se combina tanto con los ácidos como con las bases. Se reduce fácilmente á óxido; sobretodo bajo la influencia de un ácido. Los ácidos nítrico rojo y sulfuroso, varios ácidos vegetales, especialmente los ácidos tártrico y oxálico, asi como otros cuerpos, tales como el alcohol y el azúcar, le reducen á un calor moderado. El ácido clorohídrico le disuelve y toma un color anaranjado; pero al poco tiempo se desprende cloro, y el líquido posee en este caso la facultad de disolver el oro y el platino. El ácido vanádico fundido al soplete sobre un carbon, deja una masa compacta de color de plombagina, que es subóxido de vanadio. Con el fosfato amónico-sódico forma un vidrio de un hermoso verde, que parece pardo interin está caliente. El color azul de las sales vanádicas no se puede producir aun añadiendo al flujo

estaño metálico. Con el borax forma tambien un vidrio verde. El vanadio, por esta reaccion, se parece al cromo, pero el color verde producido por el primero pasa á amarillo á la llama de oxidacion, lo que no se observa con el cromo. Este cambio es fácil de producir especialmente con el borax. Con el carbonato sódico no se reduce al estado metálico.

El ácido vanádico está constituido por:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Vanadio.	74,0449.	1
Oxígeno.	25,9551.	3

Peso atómico, =1156,892; fórmula, = VO^3 ó $\ddot{\text{V}}$. Su capacidad de saturacion es igual á la tercera parte del oxígeno que contiene, ó lo que es lo mismo 8,6517.

4.º Oxidos intermedios de vanadio.

Hemos observado que el subóxido y óxido de vanadio espuestos á la accion del aire adquieren la propiedad de teñir el agua de color verde. El ácido y el óxido vanádicos se combinan entre sí en diferentes proporciones: dos de estos compuestos tienen la propiedad de formar con el agua una disolucion de un hermoso color verde y otros las producen purpúreas ó anaranjadas; las cuales, bajo la influencia del aire, pasan á un grado mayor de oxidacion.

a. Oxido purpúreo.

Si se deja, por espacio de 24 horas, el hidrato vanádico en un frasco mal tapado, y en seguida se vierte un poco de agua, esta se tiñe de verde. Entonces se vierte la materia sobre un filtro, y cuando ha pasado el líquido verde se añade nueva porcion de agua; el líquido que pasa despues de esta nueva adicion, es mas oscuro y pardusco: añadiendo mas agua el líquido que atraviesa el filtro tiene un hermoso color de púrpura, y continuando las lociones por algun tiempo, el agua llega á pasar incolora. El residuo, espuesto al aire por algun tiempo, adquiere la propiedad de producir el fenómeno que acabamos de indicar, y se vuelve á obtener un líquido pur-

púreo. Este contiene muy poca materia en disolucion, y no pierde el color cuando se le conserva en un frasco herméticamente tapado; pero en contacto con el aire, se vuelve verde y despues amarillo. El ácido vanádico parece se halla combinado con la cantidad mayor de óxido de que es susceptible disolver, y pudiera dársele la denominacion de *sub-vanadato vanádico*.

b. *Vanadato vanádico.*

Puede espresarse esta combinacion por la fórmula $\overset{\cdot\cdot}{V} \overset{\cdot\cdot}{V}^2$. Si se deseca el hidrato vanádico al aire libre, y en seguida se le pone en digestion con una pequeña cantidad de agua, esta toma un hermoso color verde, pero tan intenso que el líquido parece opaco. La disolucion filtrada y evaporada en el vacío, deja por residuo una masa negruzca, grietada, sin indicios de cristalizacion y completamente soluble en el agua. Obtiénese este mismo compuesto, cuando se mezcla una solucion de una sal neutra vanádica con el vanadato potásico tambien neutro. Si las soluciones están algo concentradas, una parte considerable de la nueva combinacion verde se precipita bajo la forma de un polvo oscuro; pero si están diluidas, el precipitado no se produce sino cuando se disuelve en ellas sal amoniaco. El precipitado es insoluble en el alcohol anhidro; pero se disuelve en el de 0,86. Las disoluciones de esta combinacion, diluidas hasta que aparezcan perfectamente transparentes, tienen un hermoso color verde. La adicion de una pequeña cantidad de álcali, no produce otro efecto que aumentar la intensidad del color, y parece no destruye la combinacion verde. Cuando se añade un álcali cáustico en esceso, se forma al poco tiempo un precipitado pardo, que es un vanadito del álcali añadido. Los carbonatos neutros, sódico y potásico, cambian el color verde en pardo, sin produccion de precipitado; efecto que no se observa con el carbonato amónico, aun cuando se ponga en esceso. Si se digiere una mezcla de óxido y ácido vanádicos, se forma la misma combinacion; se la puede obtener tambien por la via seca calentando una mezcla íntima de $10\frac{1}{2}$ partes de óxido y $23\frac{1}{10}$ de ácido vanádico. Se funde la materia y se obtiene un vidrio de color verde oscuro, el cual, reducido á polvo, se disuelve lentamente en el agua.

c. *Bivanadato vanádico.*

Se obtiene este compuesto, que puede espresarse por la fórmula $\ddot{V} \ddot{V}^4$, mezclando la disolucion de una sal neutra vanádica con otra de bivanadato potásico. Esta sal es verde como la anterior, y en estado sólido, su color es todavía mas oscuro; pero su solución acuosa tiene un color verde amarillento. Es menos soluble que la que antecede, y la sal amoniaco la precipita de un modo mas completo.

d. *Sobre-vanadato vanádico.*

Todas las combinaciones purpúreas y verdes se oxidan al aire, especialmente cuando están muy diluidas, y su color pasa primero al amarillo verdoso y despues al amarillo anaranjado. Por la evaporacion espontánea producen unos cristales de color amarillo anaranjado bajo; los cuales cuando se les calienta pierden su agua y se vuelven verdes. 22 $\frac{1}{2}$ partes de agua pueden disolver 1 de esta combinacion anaranjada, que, como se echa de ver, es bastante mas soluble que el ácido vanádico aislado. Las combinaciones en que este ácido hace el papel de base, respecto á otros ácidos, serán descritas en las sales de vanadio.

SULFUROS DE VANADIO.

La afinidad del vanadio para el azufre es débil á una temperatura poco elevada: se puede destilar una mezcla de estos dos cuerpos sin que se combinen. Tampoco se combina este metal cuando se le calienta hasta el rojo en una atmósfera de azufre. Sin embargo, se conocen diferentes medios para obtener los sulfuros de vanadio. Hasta el presente, sólo se han podido producir dos, que corresponden á el óxido y al ácido vanádicos: ambos son sulfidos.

1.º *Sulfido vanadoso.*

Se obtiene por la via seca esponiendo el subóxido de vanadio á el calor rojo en medio de una atmósfera de gas sulfido hidrico.

En esta operacion se desprende agua, gas hidrógeno y aun azufre, y el vanadio se convierte lentamente en sulfido vanadoso. Este es negro, y por la compresion forma una masa compacta: es lustroso, pero este lustre no es metálico. Espuesto á la accion del fuego sobre una lámina de platino, se quema con una llama azulada y deja una pellicula circular trasluciente, azulada en la circunferencia y purpúrea en los puntos mas inmediatos á el sulfido. El agua no separa esta pellicula, pero desaparece al calor rojo, y quedan unos glóbulos microscópicos de ácido vanádico. El sulfido vanadoso en este estado, es enteramente insoluble, tanto en los ácidos sulfúrico y clorohídrico, como en los álcalis cáusticos. El ácido nítrico le convierte en sulfato vanádico.

El sulfido hídrico no descompone las sales que tícnen por base el óxido vanádico; pero los sulfhidratos convierten el hidrato y las sales vanádicas en sulfovanaditos solubles en el agua, cuya disolucion tiene un color purpúreo tan vivo como el de los permanganatos. Si se vierte un ácido en estas disoluciones, se forma un precipitado pardo que es sulfido vanadoso, el cual se deposita al poco tiempo, y en este caso parece negro. El precipitado obtenido se puede lavar y desecar sin que se altere: es soluble en los hidratos alcalinos, y la disolucion tiene un color purpúreo; se disuelve tambien en las sulfobases y en los sulfhidratos alcalinos. Los carbonatos alcalinos le disuelven á la temperatura de la ebulicion, pero el color del líquido que resulta es amarillo pardusco. Los ácidos sulfúrico y clorohídrico no le descomponen; sin embargo, se observa casi siempre que el líquido en que se precipita, conserva una tinta azulada debida á una pequeña cantidad de sulfido que se descompone en estado naciente.

El sulfido vanadoso está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Vanadio	68,023	1
Azufre.	31,977	2

Peso atómico, = 1259,216; fórmula, = VS^2 ó V_2S^4 .

2.º Sulfido vanádico.

La afinidad del azufre para el vanadio es tan débil, que cuando se hace pasar una corriente de gas sulfido hídrico por una disolu-

cion acuosa de ácido vanádico, el precipitado que se obtiene es una mezcla íntima de óxido vanádico con azufre, del cual, los ácidos separan el óxido sin producción de gas sulfido hídrico, y dejan el azufre. Para obtener el sulfido vanádico es preciso disolver el ácido vanádico en un sulfhidrato alcalino, ó descomponer la solución de un vanadato alcalino neutro por el sulfido hídrico, y precipitar en seguida el sulfido por el ácido sulfúrico ó clorohídrico. El color del precipitado es pardo, pero menos intenso que el del sulfido anterior. En este caso se observa una particularidad, y es que cuando se añade un ácido, se descompone una cantidad de sulfido vanádico en estado naciente, mucho mayor que de sulfido vanadoso en las mismas circunstancias. El sulfido vanádico se puede desecar y conservar sin que se altere: su color parece negro; pero su polvo es pardo. Espuesto á una temperatura elevada se desprende azufre y se trasforma en sulfido vanadoso. Se disuelve en los mismos menstruos que este, pero sus disoluciones tienen un color oscuro semejante al de la cerveza parda. El ácido sulfúrico no ejerce acción sobre él.

El sulfido vanádico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Vanadio	58,647	1
Azufre	41,353	3

Peso atómico, =1460,398; fórmula, =VS³, ó V²².

Fosforo de vanadio.

El vanadio, espuesto á el calor rojo en una atmósfera de fósforo, no se combina con este cuerpo; pero cuando se calienta el fosfato vanádico hasta el rojo blanco en un crisol de carbon, se reduce la sal y queda una masa porosa gris y compresible, que no ha experimentado la fusion; en este último caso adquiere el color y el lustre del grafito.

Describiré las combinaciones del vanadio con los *cuerpos halógenos*, al hablar de las sales haloideas de este metal.

ALEACIONES DE VANADIO.

Todavía no se ha estudiado esta parte de la historia del vanadio. En general he observado que el vanadio se une fácilmente con

otros metales; basta fundir al soplete, sobre un carbon, ciertos vanadatos metálicos, para obtener aleado el vanadio; pero las aleaciones formadas por este medio carecen de ductilidad. Cuando se hacen experimentos con el vanadio, se une con frecuencia á la superficie de los crisoles de platino, lo que nó produce ninguna alteracion en el color en el lustre metálico del platino; pero cuando se les calienta hasta el rojo, la aleacion formada se cubre de una capa de ácido vanádico fundido que les preserva de una oxidacion ulterior. Calentándoles hasta el rojo, lavándoles despues con una disolucion de potasa y repitiendo esta operacion cinco ó seis veces, se llega á separar el vanadio; lo que no se consigue de un modo tan completo fundiendo en el crisol bisulfato potásico, ó borax mezclado con nitro. Respecto á lo demas, los crisoles no experimentan deterioro alguno.

7.º DEL MOLIBDENO.

Este metal fue descubierto en 1778 por Scheele, en un mineral que se asemeja al grafito, con el cual se habia confundido hasta entonces, y le dió el nombre griego de *molibdena*, que quiere decir grafito. El mineral en que le halló, está compuesto de azufre y de molibdeno: se encuentra tambien este metal en estado de molibdato plúmbico. Sin embargo, la reduccion del ácido molibdico al estado metálico no pertenece á Scheele, sino á otro químico sueco llamado Hjelm, que hizo muchos experimentos con este objeto. Bucholz ha estudiado el molibdeno despues de Hjelm, y sus trabajos han enriquecido la química con el descubrimiento de los óxidos pardo y azul, y con diferentes observaciones aisladas que prueban el que quedan todavía muchos puntos por aclarar, que espero profundizar en lo que sigue de un modo satisfactorio, refiriendo los resultados de algunas esperiencias que he hecho.

El molibdeno tiene poca afinidad para el oxígeno, y es fácil de reducir. Cuando se esponen sus óxidos á un calor rojo fuerte en un crisol brascado, se reducen completamente en toda su masa; pero el metal que se obtiene es muy refractario. Colocando molibdato potásico fundido en un crisol brascado, y esponiéndole al fuego en un horno de reverbero, se obtiene un régulo poroso, que en todos los puntos en que ha estado en contacto con el carbon, del mismo modo que en la superficie de todas las cavidades es metálico y

de color blanco mate semejante á el de la plata aleada interiormente tiene un color gris. Hjelm y Bucholz, han llegado á obtener el molibdeno á medio fundir, y el último de estos dos quimicos le ha conseguido en botones redondeados del peso de ochenta granos. El molibdeno, en este estado, tiene un color blanco, semejante al de la plata mate, y es susceptible de pulimento. Su gravedad específica, segun Bucholz, es de 8,615 á 8,636. La textura del metal fundido es compacta; por la accion del martillo se aplasta un poco antes de henderse, y espuesto al aire permanece sin alteracion.

El estado de agregacion del metal es indiferente para los usos de la química; en tal caso el mejor medio para extraerle consiste en reducir el ácido ú el óxido por el hidrógeno; por este medio pueden obtenerse en una operacion de dos á tres onzas y media. Se introduce el óxido ó el ácido molibdico en un tubo de porcelana, que se calienta hasta el rojo blanco, y se hace pasar una corriente de gas hidrógeno desecado por medio del cloruro de calcio. Cuando cesa de formarse agua, se suspende la operacion y se deja enfriar el tubo, pero sin interrumpir la corriente de hidrógeno. El molibdeno obtenido por este medio, se presenta bajo la forma de un polvo metálico de color de ceniza, susceptible de pulimento, que conduce la electricidad y no se altera por la accion del aire. Su calórico específico, segun Regnault es, $=0,07218$, y segun Dulong, y Petit $=0,0659$.—El molibdeno se reduce tambien, cuando se le mezcla con carbonato sódico y espone sobre un carbon á la accion del soplete.

Calentando este metal hasta el rojo naciente en un vaso abierto, pasa al estado de óxido pardo, y al rojo pardo cuando se prolonga la accion del calor por mucho tiempo; y segun Bucholz, concluye por volverse de color azul. A una temperatura todavía mas elevada se convierte en ácido, se quema sin llama, humea y se forma en la superficie ácido molibdico cristalizado. El molibdeno es insoluble en los ácidos sulfúrico diluido, clorohidrico y fluorhídrico; pero se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado con desprendimiento de ácido sulfuroso y produccion de una masa parda. Si se pone molibdeno en exceso en contacto con el ácido nítrico, se disuelve y se forma nitrato molibdico; pero si es el ácido el que predomina el producto consiste en ácido molibdico que se deposita.

El agua régia le disuelve con facilidad ; el hidrato potásico no le disuelve por la via húmeda, y aun por medio de la fusion se oxida lentamente y con mucha dificultad, con desprendimiento de hidrógeno. Por medio del nitro se oxida con violencia.

El átomo de molibdeno pesa 598,520 , y se representa por Mo

COMBINACIONES DEL MOLIBDENO CON EL OXÍGENO.

Conocemos tres grados de oxidacion del molibdeno : dos de estas combinaciones son bases salificables y la otra es un ácido.

1.º *Oxido molibdoso.*

Se obtiene disolviendo un molibdato en una pequeña cantidad de agua , vertiendo ácido clorohídrico en el líquido hasta tanto que el ácido molibdico que se precipita en un principio se redissuelva y poniendo el líquido en digestion con zinc destilado. El zinc se oxida á espensas del ácido molibdico y el líquido se vuelve primero azulado , despues rojo pardo y por último negro. El líquido despues de haber estado en contacto con el zinc contiene , ademas del cloruro de este metal , cloruro de molibdeno , del cual la potasa precipita una masa negra en copos , que es el *hidrato de óxido molibdoso*. Cuando la accion del zinc se prolonga por mucho tiempo , precipita á la vez hidrato de óxido molibdoso , y la disolucion no contiene en este caso mas que cloruro zincico. Para separar el óxido molibdoso del óxido zincico , se vierte en el líquido la cantidad de amoniaco próximamente necesaria para precipitar el primero de estos dos óxidos y se filtra el líquido. Se lava muchas veces el óxido molibdoso , primero con una disolucion de amoniaco para disolver el óxido zincico que pueda adherirle , y despues con agua fria ; se le esprime y deseca en el vacío sobre ácido sulfúrico. El hidrato de óxido molibdoso que se recoge en el filtro es negro en un principio , pero durante las lociones se vuelve pardusco ; lo que es debido á que principia á formarse un grado de oxidacion mas elevado. Conservándole en agua en un vaso mal tapado la capa superior aparece , pasados algunos dias , de color rojo pardo.

El óxido zincico adhiere tenazmente al óxido molibdoso ; pero se puede obtener este último privado enteramente de zinc , mezclando una sal molibdica con una cantidad de ácido clorohídrico mayor

que la que se necesita para saturar la base, agitándola con una amalgama de potasio, que contenga poco de este metal, á fin de que no se descomponga con demasiada prontitud, y precipitando despues la disolucion negra por el amoniaco cáustico.

Se puede reducir el ácido molibdico fundido ó cristalizado al estado de óxido molibdoso por medio del ácido clorohídrico y el zinc, sin que se disuelva en el ácido; mas para esto, es preciso que la reaccion sea prolongada. El óxido molibdoso conserva en este caso la forma escamosa del ácido, y se vuelve negro; espuesto á la luz radiante parece tiene un color de laton oscuro. Recogido sobre un filtro y lavado, toma inmediatamente un color rojo pardo ó purpúreo oscuro, y por la desecacion le adquiere azulado. La rapidez de esta oxidacion es notable, pues el hidrato molibdoso precipitado por el amoniaco, no se oxida sino con mucha lentitud; lo que es debido sin duda á que el óxido molibdoso reducido no contiene agua, ó á que conserva la forma que tenia el ácido; de suerte que todos los poros que han quedado por el desprendimiento del oxigeno favorecen su combinacion. Una pequeña parte del óxido molibdoso se redisuelve con el zinc en el ácido añadido.—Cuando se mezcla el molibdeno con un peso igual de óxido molibdico, y se calienta la mezcla en un vaso tapado, parece que no experimenta ningun cambio.

El hidrato de óxido molibdoso se disuelve dificilmente en los ácidos, y la disolucion es casi negra y opaca cuando no está muy diluida: cuando no contiene zinc, su sabor es puramente astringente. Si se calienta suavemente en el vacío el hidrato molibdoso precipitado por el amoniaco abandona su agua con lentitud, y si despues de haberse desprendido esta se continúa calentando el óxido molibdoso hasta el rojo naciente, se enciende y deflagra con produccion de chispas; cuando el óxido molibdoso que queda ha adquirido un color negro de pez, deja de ser soluble en los ácidos. Calentado al aire libre se inflama, experimenta una combustion poco enérgica y se convierte en óxido molibdico. El óxido molibdoso reducido por el zinc no produce este fenómeno luminoso, sin duda por la presencia del zinc con que se halla combinado, y que el amoniaco no puede separar. El óxido molibdoso es insoluble en la potasa cáustica y en los carbonatos de los álcalis fijos. Por el contrario, el carbonato amónico le disuelve cuando se hace uso de un exceso de este.

reactivo para precipitarle de su disolucion en los ácidos; pero por la ebulicion se precipita.

El ácido molibdoso está constituido por :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Molibdeno	85,69.	1
Oxígeno.	14,31.	1

Peso atómico, =698,520 ; fórmula, =MoO ó Mo.

2.º *Oxido molibdico.*

Bucholz ha obtenido este óxido esponiendo el molibdato amónico en un crisol de Hesse, exactamente tapado, á un fuego fuerte avivado por medio de un fuelle. El óxido molibdico que resulta de la reduccion del ácido por el hidrógeno del amoniaco, se aglomera por la accion del calor y forma unas escamas cristalinas con lustre metálico, que tienen un color cobrizo oscuro; su peso especifico es de 5,666. Este óxido se halla mezclado con ácido molibdico, que sin duda no ha podido reducirse, porque una parte de la sal abandona su amoniaco antes de que llegue á descomponerse.—El mejor medio para preparar el óxido molibdico, y por el que se obtiene en mayor cantidad, consiste en mezclar el molibdato sódico privado de agua, que puede contener sin inconveniente un exceso de sosa, con sal amoniaco reducida á polvo fino, y calentar rápidamente la materia en un crisol de platino tapado hasta que dejen de desprenderse vapores de sal amoniaco. Entonces se separa el crisol del fuego y se vierte agua sobre la masa enfriada, que disuelve la sal comun y deja un polvo pardo casi negro. Se hierva este polvo con una disolucion débil de potasa cáustica, para separar el ácido molibdico que pudiera adherirle, se le vierte sobre un filtro y lava bien. El producto es un polvo fino de color negro y pardo oscuro despues de calcinado, el cual mirado á la luz solar parece purpúreo y brillante.—El óxido molibdico preparado por este medio es insoluble en los ácidos. Puesto en digestion con el ácido sulfúrico concentrado y con el sobretartrato potásico, se disuelve por lo comun una corta cantidad, la que no aumenta aunque se prolongue por mucho tiempo la operacion. El ácido nítrico le trasforma en ácido molibdico; los ácidos clorohídrico y

fluorhídrico no le atacan, y la potasa cáustica carece de acción sobre él por la vía húmeda.

El óxido molibdico preparado por la vía húmeda forma un *hidrato*, es soluble en los ácidos, con los que forma sales, y posee caracteres de que carece el óxido calcinado. Se conocen varios métodos para preparar el hidrato de óxido molibdico: 1.º se digiere el molibdeno en polvo con una disolución concentrada de ácido molibdico en otro ácido, especialmente en el clorohídrico, hasta que el líquido que primero toma un color azul le adquiera rojo muy oscuro; en cuyo caso se precipita el hidrato por medio del amoniaco: 2.º se disuelve en agua el cloruro molibdico, que se prepara haciendo pasar el cloro seco por el molibdeno, y se precipita la disolución por el amoniaco, 3.º se digiere el ácido molibdico con el ácido clorohídrico y cobre, hasta que se disuelva completamente el ácido molibdico: se precipita la disolución, que tiene un color rojo oscuro, por el amoniaco, que debe ponerse en exceso para que se disuelva todo el óxido cúprico, y se lava el precipitado de hidrato de óxido molibdico con una disolución de sal amoniaco.

Este hidrato tiene un color de orin, y es tan semejante á el hidrato de óxido férrico precipitado por el amoniaco, que es imposible distinguir estos dos cuerpos por su aspecto. Se puede añadir álcali por algun tiempo á las disoluciones neutras de óxido molibdico en los ácidos, antes de que el precipitado que se forma cese de redisolverse. Esto es debido á que el hidrato se disuelve en el agua, y á que no se precipita hasta tanto que el líquido contiene cierta cantidad de sal que le desaloja. Parece forma con algunos ácidos subsales solubles. Cuando se le lava sobre un filtro, el agua de locion toma inmediatamente un color amarillo, que aumenta progresivamente de intensidad, hasta tanto que se disuelve todo el hidrato: este se vuelve á precipitar tan pronto como la disolución se mezcla con el primer líquido que ha atravesado el filtro. Hé aquí la razón por qué es preciso lavarle con una disolución de sal amoniaco, y separar las últimas porciones de esta por medio del alcohol. Verdad es que este líquido disuelve tambien el hidrato, pero mucho menos que el agua. Hay que desecar este hidrato en el vacío sobre el ácido sulfúrico, porque en contacto con el aire está espuesto á que se vuelva azul, al menos en el exterior. Cuando se espone al aire el hidrato todavía húmedo sobre papel de filtro, á medida que la humedad penetra el

papel, su superficie adquiere un aspecto semejante al que ofrece un extracto vegetal que principia á liquidarse, y toma al mismo tiempo un color mas oscuro. Este fenómeno es debido á un principio de de-lieuescencia, acompañado de absorcion de oxígeno, y á la formacion de un compuesto azul mas soluble. Si se vierte agua sobre elhidrato que ha experimentado este cambio, este líquido separa primero la combinacion azul, y se obtiene una disolucion verde; despues de la decantacion, elhidrato se disuelve en el agua, á la que comunica un color rojo. Exige una cantidad considerable de agua para disolverse, y cuando el líquido está saturado, tiene un color rojo oscuro. Conservándole por espacio de 3 ó 4 semanas en un vaso tapado, adquiere un aspecto gelatinoso sin perder su transparencia. Si se le mezcla con una solucion de sal amoniaco, el hidrato se precipita completamente. La disolucion acuosa del hidrato enrojece el papel de tornasol; propiedad que no es posible atribuir á ningun ácido extraño que pudiera existir en la disolucion; porque despues de precipitar el hidrato por la sal amoniaco, el líquido no enrojece ya el papel de tornasol; en tanto que el precipitado conserva esta propiedad. La disolucion del hidrato tiene primero un sabor algo astringente y despues un poco metálico. Abandonada á la evaporacion espontánea principia por tomar un aspecto gelatinoso, y despues se deseca sin experimentar cambio esencial en su color, escepto en los bordes que toma un color azulado ó verde. El hidrato, despues de desecado, tiene un color pardo oscuro casi negro, y carece de la propiedad de disolverse en el agua; la que separa tan solamente la porcion que se ha vuelto azul. Calentado en el vacío, abandona su agua y queda óxido molibdico pardo en estado anhidro. Aunque el hidrato enrojece el papel de tornasol, carece sin embargo de las propiedades que caracterizan los ácidos. Los álcalis cáusticos no le disuelven; lo contrario se observa con los carbonatos alcalinos, varias tierras y algunos óxidos metálicos. Cuando el hidrato ha llegado á precipitarse, no se disuelve sino en corta cantidad en los carbonatos alcalinos; pero cuando se vierte en la disolucion de un molibdito un exceso de carbonato alcalino se redisuelve todo el precipitado. En este caso no es un carbonato el cuerpo que se disuelve; porque el óxido molibdico no se combina con el ácido carbónico. El bicarbonato disuelve mas que el carbonato; hirviendo la disolucion que se obtiene con el primero, se pre-

precipita parte del hidrato molíbdico; la disolución que resulta con el carbonato amónico se precipita completamente por la ebullición. El precipitado que se forma en este caso, es mas pesado y de un amarillo mas claro que el que se obtiene por medio del amoniaco cáustico; pero por las lociones se disuelve como este último.

Cuando se abandona á sí misma en un vaso abierto, una disolución de óxido molíbdico en el carbonato potásico, cambia poco á poco de color, y se transforma en molibdato. Las sales que forma este óxido con los ácidos tienen un color de orin en estado de hidrato, pero en estado anhidro son casi negras y algunas poseen lustre metálico.

El Óxido molíbdico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Molibdeno	74,95	1
Oxígeno.	25,05	2

Peso atómico, =798,520; fórmula, =MoO² ó $\ddot{\text{M}}\ddot{\text{o}}$.

3.º *Acido molíbdico.*

Se prepara con el sulfuro molíbdico que se encuentra en la naturaleza: con este objeto se reduce el mineral á polvo fino y se le tuesta en un crisol inclinado hasta que se observa que no se desprende gas ácido sulfuroso; la temperatura no debe exceder del rojo naciente. El producto de la operacion es ácido molíbdico impuro que se presenta bajo la forma de un polvo de color amarillo sucio. Se le purifica disolviéndole en el amoniaco cáustico, filtrando el líquido y evaporándole; durante esta última operacion se precipitan todavía materias estrañas; despues se filtra y evapora de nuevo para que cristalice. Cuando se le separa del fuego se añade un poco de amoniaco para reemplazar el que se volatiliza durante el enfriamiento. Despues se espone la sal cristalizada á un calor suave en un crisol abierto, procurando evitar el que la masa entre en fusión; por este medio se desprende el amoniaco y queda el ácido puro.

Sin embargo, el mejor método para preparar el ácido molíbdico puro, consiste en tratar el óxido molíbdico por el ácido nítrico, evaporar el exceso de ácido y calcinar suavemente el residuo..

El ácido molíbdico en este estado constituye una masa blanca,

ligera, porosa, que se disgrega en el agua, y se divide en escamitas cristalinas y sedosas en las que se observa cierto brillo á la luz radiante. El ácido molibdico calentado hasta el rojo se funde, en cuyo estado tiene un color amarillo oscuro; despues de enfriado se presenta de color amarillo de paja bajo, y de aspecto cristalino; de modo que destruyendo su agregacion se separan laminitas cristalinas. Su peso específico está representado por 3,49. La presencia de una corta cantidad de álcali aumenta mucho su fusibilidad. Colocado en un vaso cerrado, se le puede esponer al calor rojo sin que se volatilice; por el contrario, si el vaso está abierto, humea, se volatiliza á la temperatura á que entra en fusion, y su superficie se cubre de ácido sublimado en laminitas cristalinas. El mejor medio para obtener el ácido sublimado consiste en calentarle en un crisol de platino provisto de una tapadera cóncava sobre la cual se tiene constantemente agua. La corriente de aire que se establece en el crisol por el enfriamiento de la tapadera, determina la formacion de una porcion de laminitas cristalinas que se reunen en las paredes del crisol. El ácido sublimado afecta la forma de escamas ó láminas incoloras.

El ácido molibdico es poco soluble en el agua, á la cual comunica un débil sabor metálico y la propiedad de enrojecer el papel de

tornasol, á pesar de que solo contiene $\frac{1}{570}$ de su peso. No se com-

bina químicamente con ella; el ácido que se deposita en el ácido nítrico, cuando se disuelve el molibdeno ó el óxido molibdico, solo contiene un poco de agua que parece no se halla en estado de combinacion química. Antes de experimentar la calcinacion, se disuelve en los ácidos y forma con ellos compuestos particulares, en los que, en cierto modo, hace el papel de base; estos compuestos son poco conocidos. Cuando se le hierve en agua con sobretartrato potásico, se disuelve aun cuando haya experimentado la fusion.

El ácido molibdico está formado de:

<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
------------------------	-------------------

Molibdeno.	66,61	1
Oxígeno.	33,39	3

Peso atómico, = 898,52; fórmula, = MoO_3 ó $\ddot{\text{M}}\ddot{\text{o}}$. Tiene mucha tendencia á formar sales ácidas con las bases poderosas.

Molibdatos de óxido molibdico.

El ácido molibdico, del mismo modo que los metales anteriores, forma compuestos con el óxido molibdico, de los cuales el uno tiene un hermoso color azul y el otro un bello verde. Bucholz ha descubierto que triturando una parte de molibdeno con dos de ácido molibdico, é hirviendo la mezcla por algun tiempo con agua, se forma una disolucion azulada, que ha considerado como un grado particular de oxidacion, al que ha dado el nombre de *ácido molibdoso*, porque enrojece el tornasol y porque cree haber obtenido sales particulares, combinándole con los álcalis. Se puede preparar tambien este compuesto, triturando por mucho tiempo, con el intermedio del agua, tres partes de óxido molibdico y cuatro de ácido molibdico é hirviendo la mezcla. Se evapora el líquido azulado á un calor suave, sobre un poco de molibdeno, y por esta medio se obtiene una masa azulada extractiforme.—El mejor medio para obtener este compuesto en estado sólido consiste en verter gota á gota una disolucion de cloruro molibdico en otra disolucion saturada, ó al menos tal cual concentrada, de bimolibdato amónico cristalizado, hasta tanto que deje de formarse precipitado azul. Las sales cambian sus principios constituyentes, y resulta cloruro amónico y *molibdato molibdico* que se precipita bajo la forma de un polvo azul, soluble en el agua, pero que lo es muy poco en un líquido salino; en seguida se filtra el líquido. El líquido que atraviesa el filtro tiene un color azulado, y verde cuando contiene un exceso de cloruro molibdico. Sobre el filtro queda una materia muy semejante á el añil, que es preciso lavar con una disolucion de sal amoniaco en la cual es insoluble. Si despues se hace uso del agua pura para separar la sal amoniaco, se disuelve una parte del precipitado, y el líquido que filtra tiene un color azul tan oscuro que parece opaco. Despues de lavar el precipitado por algun tiempo con agua fría, se le trata con este líquido hirviendo, que le disuelve en mayor cantidad, sin dejarle precipitar despues; tambien se disuelve en el alcohol. Para conservarle desecado, es preciso, despues de separar la sal amoniaco por medio de las lociones, esponérle á la temperatura ordinaria de la atmósfera, por cuyo medio no se sobreoxida ni pierde la facultad de disolverse en el agua. Cuando se le calienta en el vacío, abandona el agua y forma despues del enfriamiento una

masa de color azulado que tira á pardo, insoluble en dicho líquido. La disolucion acuosa del compuesto azul enrojece el papel de torna sol y tiene un sabor algun tanto acidulo, astringente y despues metálico. Espuesta al aire no absorbe oxígeno ó le atrae con suma lentitud; la oxidacion es mas pronta cuando se la evapora al fuego. Si se disuelve sal amoniaco en el líquido que contiene la combinacion azulada, esta se precipita de nuevo, y si la cantidad de sal es suficiente, el líquido queda casi descolorado. Los ácidos disuelven la combinacion azulada, cuyas disoluciones tienen un hermoso color azul intenso, y dan por la evaporacion un producto de consistencia de jarabe y aspecto de extracto. Estos productos espuestos al aire pierden poco á poco su color, especialmente con el auxilio del calor. Segun parece son unas verdaderas combinaciones químicas con los ácidos, puesto que la sal amoniaco no precipita algunas de ellas. Los álcalis descomponen la combinacion azulada y la hacen perder su color; se precipita el hidrato molíbdico y queda en el líquido un molibdato. Cuando la disolucion está muy diluida, el color azulado no desaparece por la adiccion de un álcali; por esto es, sin duda, por lo que se ha admitido la existencia de los molibditos azules de que habla Bucholz. El modo con que se conduce esta combinacion con los álcalis, pone fuera de duda que es un molibdato molíbdico. Los quimicos anteriores sostenian que el molibdato estannoso, que ellos llamaban *carmin azul*, tenia un color azulado. Mas esta asercion es inexacta: se ve ahora que cuando una sal estannosa pasa á sal estánnica á espensas del ácido molíbdico, da origen á el molibdato molíbdico, y por lo tanto el carmin azul debe ser una mezcla de molibdato estánnico y de molibdato molíbdico precipitados simultáneamente, en el cual el color blanco del primero realza el azul oscuro del segundo. Por medio de un mordiente de estaño se consigue fijar el molibdato molíbdico, sobre la lana y la seda, como color; la última de dichas materias toma un hermoso color azul, que no es sin embargo mas intenso que el azul medio. Pudiera sacarse un partido ventajoso de este color azul para teñir la seda de verde, si fuese posible conseguir la materia colorante en mayor cantidad. El compuesto azul está formado de 1 átomo de óxido molíbdico (17 por 100), y 4 (83 por 100) de ácido

molíbdico; es un bimolibdato molíbdico= $\ddot{\text{M}}\text{o} \ddot{\text{M}}\text{o}^4$.

El ácido molíbdico parece es susceptible de combinarse todavía con una cantidad mayor de óxido. Cuando se precipita el óxido molíbdico, por medio del amoniaco cáustico, de una disolución salina azulada que contenga un exceso de este óxido, se obtiene un precipitado de color verde sucio, que se puede lavar con una disolución de sal amoniaco, pero que se descompone por el agua pura; de tal modo que esta separa el molibdato molíbdico, y deja el hidrato con su color natural. Poniendo en digestión en un vaso herméticamente tapado una mezcla de ácido molíbdico, molibdeno y agua, se obtiene primero un líquido azulado que al cabo de muchos días de digestión pasa al verde, el cual no experimenta después cambio alguno. Este líquido según parece es una disolución del compuesto mencionado, con menos ácido, que está constituido por 1 átomo de óxido y 2

de ácido, es decir, el molibdato molíbdico neutro, $=\ddot{\text{M}}\ddot{\text{o}}\ddot{\text{M}}\ddot{\text{o}}^2$, y que probablemente se puede obtener con más facilidad, vertiendo gota

á gota molibdato potásico neutro ($\dot{\text{K}}\ddot{\text{M}}\ddot{\text{o}}$) en una disolución de un molibdato igualmente neutro, ó de clorido molíbdico. Cuando se añade un álcali á el líquido, toma este un color amarillo puro y no se forma ningún precipitado, si la cantidad de sal que existe en él es insuficiente para que se precipite el hidrato molíbdico disuelto. Cuando se mezcla el líquido verde con sal amoniaco en polvo, se precipita la combinación verde. La misma sal mezclada con el líquido amarillo, que contiene amoniaco, precipita igualmente la combinación verde, á pesar de la presencia del álcali.

SULFUROS DE MOLIBDENO.

Se conocen tres grados de sulfuración del molibdeno, á saber: un sulfuro y dos sulfidos.

1.º *Bisulfuro molíbdico.*

Le ofrece la naturaleza, y se le conoce en mineralogía con el nombre vulgar de *molibdena*. Se encuentra con bastante frecuencia en el granito, pero rara vez en cantidad algo considerable. Existe en muchos puntos de Suecia y hasta en los alrededores de Stokolmo. Se presenta bajo la forma de masas de color gris aplomado, con lustre

metálico y formadas de láminas flexibles. Es suave al tacto y puede servir para escribir sobre el papel como el grafito; pero sobre la porcelana deja una señal de color verde oscuro. Su peso específico es de 4,138 á 4,569. Calentado en vasos cerrados, no se funde ni se altera á una temperatura muy elevada. El ácido sulfúrico hirviendo le disuelve con desprendimiento de ácido sulfuroso, y el liquido toma un color azul. El ácido nítrico le oxida con facilidad, pero no le disuelve; por el contrario, el agua régia le disuelve. La potasa cáustica ejerce poca acción sobre él á la temperatura de la ebullición; pero cuando se le funde con este álcali, da origen á un compuesto que se disuelve en el agua, con la que forma una disolución parda; pero en este caso varía ya la proporción entre el azufre y el metal.

El sulfuro molibdico está constituido por:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Molibdeno.	59,80	1
Azufre	40,20	2

Peso atómico, = 1000,85; fórmula, = MoS^2 ó $\overset{22}{\text{Mo}}$. Es probable que el molibdeno forme otro sulfuro que esté constituido por MoS ó $\overset{11}{\text{Mo}}$, que se puede obtener descomponiendo un molibdato por el sulfido hídrico; pero esto todavía no se ha ejecutado.

2.º Sulfido molibdico.

Se prepara descomponiendo la disolución concentrada de un molibdato por el gas sulfido hídrico y precipitando despues el liquido por un exceso de ácido. Se obtiene un precipitado pardo oscuro casi negro, que se vuelve enteramente de este último color por la desecación, y al mismo tiempo un poco ácido, el cual tiza la porcelana de color pardo negruzco. Sometido á la destilación da azufre y se transforma en bisulfuro de molibdeno. Es poco soluble en los álcalis cáusticos, pero se disuelve con mas facilidad en el monosulfuro potásico y en los sulfhidratos; sin embargo, la acción es lenta si no se activa con el calor. Púedese obtener este grado de sulfuración, disolviendo el ácido molíbdico en un sulfhidrato y precipitando la disolución con un ácido; pero en este caso el sulfido se halla mez-

clado por lo comun con azufre ó con ácido molibdico. La disolucion de ácido molibdico en el ácido clorohídrico da con el gas sulfido hídrico azufre y un liquido azul que en seguida se vuelve verde, y concluye por precipitar sulfuro de molibdeno ordinario de color gris. El gas sulfido hídrico puesto en contacto con el ácido molibdico húmedo, le da primero un color azul y despues negro.

El sulfido molibdico está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Molibdeno	49,79.	1
Azufre	50,21.	3

Peso atómico, =1202,015; fórmula, = MoS_3 ó $\overset{''}{\text{Mo}}$.

Persulfido molibdico.

Para obtener este producto se prepara una solucion de sulfomolibdato potásico (disolucion del sulfido molibdico en el sulfuro potásico), y se le satura exactamente con sulfuro molibdico, y aun mejor poniendo un exceso de este último cuerpo é hirviendo la materia por mucho tiempo con agua: la disolucion se enturbia y se precipita un polvo negro que se lava sobre un filtro con agua fria, hasta tanto que mezclando el líquido que atraviesa el filtro con ácido clorohídrico, se forme un precipitado de color rojo y no negro pardusco. Entoncces se vierte agua hirviendo sobre la masa contenida en el filtro, la cual toma un color rojo oscuro, y cuando no disuelve nada, se añade un exceso de ácido clorohídrico á el líquido. Por este medio se obtiene un precipitado voluminoso, de color rojo oscuro y trasluciente, que se lava sobre un filtro. Este es el persulfido molibdico que disminuye mucho de volúmen por la desecacion, adquiere lustre metálico, se vuelve gris y da por la trituracion un polvo de color de canela. La formacion de este sulfido es debida á que por la ebulicion se produce en el líquido una sal poco soluble que se halla en el grado mas elevado de sulfuracion (un hipersulfomolibdato), y el sulfuro molibdico gris, compuestos que se precipitan al mismo tiempo; el agua fria disuelve poco ó nada de la sal precipitada; pero esta es muy soluble en el agua hirviendo, y el ácido precipita el sulfido.

TUNGSTENO.

El persulfido molibdico está compuesto de:

En cien partes. *En átomos.*

Molibdeno.	42,65	1
Azufre.	57,35	4

Peso atómico, = 1903,18; fórmula, = MoS^4 ó Mo^3 .

En los tres sulfidos, de molibdeno las cantidades de azufre son entre sí como los números 2, 3 y 4. Los dos últimos forman sales particulares con las sulfobases. Las combinaciones que forma el molibdeno con los *cuerpos halógenos* serán descritas entre las sales haloideas de este metal.

Hasta el presente no se ha hecho uso del molibdeno en las artes. G. G. Gmelin ha observado que obra en los animales como un veneno débil.

8.º DEL TUNGSTENO.

(*Wolframium.*)

El tungsteno se encuentra en varios minerales, en particular en el *schwerstein* (scheelio cálcico), que es un tungstato cálcico, y en el *wolfram*, que es un tungstato doble ferroso y manganoso. Examinando Scheele el primero de estos minerales, descubrió que contenía un ácido particular, al que dió el nombre de *ácido túngstico*; Bergmann presumió que era un ácido metálico, y por último D. Fausto Elhuyart, aisló un metal al que en un principio se dió el nombre de *tungsteno*, y despues el de *wolfram*, derivado del nombre alemán que tenía el mineral en el que Elhuyart le había hallado (1).

Los óxidos de tungsteno, así como los de cromo y molibdeno, se reducen fácilmente; mas como el metal es casi infusible, exige una temperatura sumamente elevada para tomar la forma de gra-

(1) Algunos químicos le han llamado *scheelium*, en honor de Scheele; pero esta denominacion no es tan adecuada á la lengua sueca, y la inmortalidad de nuestro compatriota no tiene necesidad de este homenaje, por lo tanto soy de opinión llamarle en sueco *wolfram* y en francés *tungsteno*.

nos fundidos. Tratado al soplete se le obtiene, así como el molibdeno, en forma de un polvo de color gris de acero. El ácido túngstico se reduce á una temperatura bastante elevada, cuando se hace pasar por él una corriente de gas hidrógeno desecado por medio del cloruro cálcico, hasta que no se forme más agua; en cuyo caso es suficiente la temperatura que pueden experimentar los vasos de vidrio. Se obtiene entonces el metal bajo la forma de un polvo pesado de color gris oscuro, susceptible de adquirir por el frotamiento un aspecto metálico parecido al hierro. Si en vez de emplear el ácido túngstico hacemos uso del sobretungstato potásico, el ácido escedente se reduce con facilidad por el hidrógeno, y separando despues la sal neutra por medio del agua, el metal que queda tiene un color mas claro y mas lustre que cuando se emplea el ácido solo, lo que consiste, á no dudar, en que la sal neutra obra al modo que un flujo. V. L. Laproth ha obtenido el tungsteno en forma de un polvo negro, precipitando una disolucion de tungstato amónico por el zinc. El metal aglomerado que resulta cuando se le reduce por medio del carbon, tiene el mismo color y lustre que el hierro. Es tan duro, que casi resiste á la accion de la lima. Es agrio, de testura cristalina, mas difícil de fundir que el manganeso, y carece de propiedades magnéticas. Espuesto al aire no se altera. Es el metal mas pesado que se conoce, á escepcion del oro y el platino; su densidad varia entre 17,22 y 17,6. Segun Regnault, su calorico específico es = 0,03636, y segun Dulong y Petit = 0,035. Si se le espone á una temperatura elevada, se oxida con facilidad, adquiere un color amarillo ó pardo, y lustre metálico. En estado pulverulento, se inflama y quema á un calor rojo.

El átomo de tungsteno pesa 1183,00, y se representa por el signo W.

COMBINACIONES DEL TUNGSTENO CON EL OXÍGENO.

El tungsteno forma dos grados de oxidacion, que son: un óxido y un ácido.

1.º Óxido túngstico.

Se obtiene haciendo pasar una corriente de gas hidrógeno por un tubo débilmente enrojado que contenga ácido túngstico. En este

caso el ácido toma primero un color azul y despues pardo, y si se eleva demasiado la temperatura llega á reducirse cierta porción. El método mas seguro, y por el que se obtiene en mayor cantidad, consiste, segun Wöhler, en reducir el wolfram á polvo fino, mezclarle con el duplo de su peso de carbonato potásico y fundir el todo en un crisol de platino. Se disuelve la masa que resulta en agua hirviendo, se filtra el liquido para separar los óxidos metálicos que no se han disuelto, se vierte una disolucion formada de una parte y un tercio de sal amoniaco, se evapora la mezcla hasta sequedad, se introduce la materia en un crisol de Hesse y se la calienta hasta el rojo. En esta operacion se forma cloruro potásico y tungstato amónico: este último se descompone por el calor, y produce agua, gas nitrógeno y óxido tungstico, el cual como se halla rodeado de cloruro potásico fundido, no puede sobreoxidarse. Se disuelve la masa salina en agua, y se digiere el residuo con una lejía débil de potasa cáustica, á fin de separar el ácido no descompuesto que pudiera contener. Se lava bien el óxido y deseca, en cuyo caso constituye un polvo casi tan negro como el carbon.

A pesar de que el ácido tungstico se reduce por la calcinacion al estado metálico, se le puede no obstante convertir en óxido, calentándole hasta el rojo naciente en medio de una atmósfera de gas hidrógeno y manteniéndole á esta temperatura hasta que deje de formarse agua. El óxido que resulta tiene un color pardo; se le puede obtener en estado cristalino y con lustre metálico, operando con el ácido tungstico cristalizado, tal como se obtiene cuando se descompone el tungstato amónico cristalizado en un vaso abierto. Cuando se comprime este óxido, se presenta de un color oscuro de cobre. Wöhler ha demostrado que se le puede obtener tambien por la via húmeda, en laminitas brillantes de color rojo de cobre; para esto es preciso verter ácido clorohídrico diluido sobre una mezcla de ácido tungstico y de limaduras de zinc; por cuyo medio el ácido tungstico se trasforma poco á poco en óxido. Mas el óxido tungstico que se obtiene por este procedimiento se convierte muy pronto en ácido, aun en medio del liquido; así es que es imposible recogerle sobre un filtro y desecarle, sin que absorba el oxígeno. Se obtiene, por la via húmeda, mezclando el cloruro tungstico con agua; esta se descompone, se forma ácido clorohídrico, que queda en el liquido, y óxido tungstico que se precipita cons-

tituyendo un cuerpo de un hermoso color pardo violado, el cual es poco estable. Forma, á no dudar, como el óxido de cromo, dos modificaciones isoméricas; de las cuales una de ellas, espuesta á una temperatura elevada, se vuelve indiferente, al paso que la otra tiene suma tendencia á combinarse. Es probable que el tungsteno, así como el molibdeno, tengan diferentes estados alotrópicos, en los cuales imiten las modificaciones α y β del silicio y del cromo. Por el contrario el óxido preparado por la via seca no experimenta la menor alteracion: Quando se le calienta, se inflama á una temperatura inferior á el rojo, se quema como la yesca y se convierte en ácido tungstico. No se combina con los ácidos; al menos hasta el dia no se conoce ninguna sal. Si se le digiere con una disolucion concentrada de hidrato potásico, se disuelve con desprendimiento de hidrógeno y se forma tungstato potásico.

Wohler ha descubierto una combinacion muy interesante que forma este óxido con la sosa, la que se obtiene añadiendo al tungstato sódico fundido tanto ácido túngstico como puede disolver, y reduciendo esta masa al calor rojo por el gas hidrógeno. Se trata despues la materia por el agua, que disuelve el tungstato neutro que no se ha descompuesto, y queda la nueva combinacion bajo la forma de cubos regulares y de escamas de color amarillo de oro; que tienen lustre metálico y suma semejanza con el oro. Este compuesto ofrece la particularidad de ser muy estable; no le descomponen el agua regia, los ácidos nítrico y sulfúrico ni las disoluciones alcalinas; solo se disuelve en el ácido fluorhidrico. El gas oxígeno, el azufre y el cloro le descomponen á una temperatura elevada. No se le puede preparar tratando directamente la sosa por el óxido tungstico, y hasta el presente ha sido imposible formar una combinacion análoga con la potasa ni con las tierras alcalinas. Es en verdad una cosa singular ver un compuesto alcalino que resiste con tanta fuerza á la accion de los ácidos mas enérgicos, y ademas un óxido, que en otras circunstancias se sobreoxida con la mayor facilidad, permanecer inalterable, por la via húmeda, cuando se le pone en contacto con el ácido nítrico y el cloro. Esta misma accion es precisamente la que se observa en diferentes silicatos alcalinos, tales como el feldespato, la leucita, etc.; y probablemente la causa debe ser igual en ambos casos: el radical del óxido electronegativo se halla en un estado alotrópico, en el que se muestra indiferente

á los reactivos, y no vuelve á su primitivo estado sino por la influencia de los reactivos enérgicos y á una temperatura elevada.

Ademas, este compuesto nos demuestra que el óxido túngstico tiene siempre la propiedad de unirse á las bases haciendo veces de un ácido débil, lo que se halla tambien confirmado por el compuesto natural de donde se deriva el nombre del tungsteno, el cual es una combinacion del óxido túngstico con los óxidos ferroso y manganeso. Si se le considera bajo este punto de vista, el óxido túngstico es un ácido y debe denominarse *ácido tungstoso*.

El óxido túngstico ó ácido tungstoso está compuesto de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Tungsteno.	85,54.	1
Oxígeno.	14,46.	2

Peso atómico, = 1383,0 ; fórmula, = WO^2 ó \ddot{W} . Su capacidad de saturacion es = 7,23, ó sea la mitad del oxígeno que contiene : en este grado de saturacion es en el que se halla unido en el wolfram á los óxidos ferroso y manganeso. Pero la capacidad de saturacion de la combinacion sódica ya indicada, la cual, segun Wöhler, se compone en cien partes de 12,4 de sosa y 87,6 de ácido tungstoso, solo es $\frac{1}{4}$ del oxígeno que existe en ella ; y por lo tanto es un bi-

túngstito sódico, = $Na\ddot{W}^2$.

2.° *Acido túngstico.*

Se obtiene quemando en vasos abiertos el óxido túngstico preparado por el método de Wöhler. El wolfram, es por lo comun el mineral del que se obtiene el tungsteno metálico y el ácido túngstico. Para esto se le pulveriza finamente, se le mezcla con una cantidad igual de carbonato potásico y la mitad de nitro, y se funde el todo á el calor rojo. El ácido tungstoso se sobreoxida y convierte en ácido túngstico, que se combina con el álcali, y los óxidos ferroso y manganeso pasan á un grado mayor de oxidacion. Se disuelve despues el tungstato alcalino en agua, por cuyo medio se separan los óxidos férrico y mangánico que se han formado. Sucede á veces que el líquido toma color, lo que es debido á uno de

los ácidos del manganeso, pero se le descolora hirviéndole con un poco de alcohol; por cuyo medio se reduce fácilmente al estado de hidrato de óxido mangánico, que se precipita. Nada mas fácil sería que precipitar el ácido túngstico de esta disolución por un óxido mas poderoso, pero el ácido túngstico arrastraría al precipitarse un poco de álcali constituyendo una sal muy ácida, de la que no se le podría separar completamente. Por lo mismo es preferible saturar el exceso de álcali, por el ácido nítrico, y precipitar despues el ácido túngstico por el nitrato mercurioso: se lava bien el precipitado, se le deseca y calcina en un crisol de platino; por cuyo medio se descompone la base y volatilizan los elementos que la constituyen, y queda el ácido puro. Se puede también hacer pasar una corriente de gas sulfido hidrico por la disolución de tungstato potásico hasta que se sature completamente, en cuyo caso esta sal se convierte en sulfotungstato potásico. Se filtra la disolución despues de haberse enturbiado, y se la trata con un ácido á fin de precipitar el sulfido túngstico. Se lava despues este con agua ligeramente acidulada con ácido nítrico (á causa de que es algo soluble en el agua pura, propiedad que poseen también los sulfuros de arsénico y de molibdeno preparados por la via húmeda), se le deseca y tuesta á un calor suave. El ácido que resulta retiene tenazmente algo de ácido sulfúrico, del que solo se le puede privar completamente poniendo en el crisol en que se ejecuta la calcinación, un fragmento de carbonato amónico y adaptando la tapadera; por este medio, el ácido se enrojece en el gas del carbonato amónico, y el ácido sulfúrico se separa. Quitando despues la tapadera, se nota por lo regular que el ácido ha adquirido un color algo pardo, por haberse reducido parte de él al estado de óxido, pero al poco tiempo, este se sobreoxida y convierte nuevamente en ácido.

Quando tenemos á nuestra disposición el scheelio calizo (tungstato cálcico nativo), no hay mas que reducirle á polvo fino y digerirle con ácido nítrico diluido, que separa la cal, y deja el ácido túngstico bajo la forma de un polvo de un hermoso color amarillo, que se le lava despues y disuelve en caliente en el amoniaco, con objeto de separar hasta la menor porción del mineral que pudiera haber quedado sin descomponer. Se filtra la solución, y se la evapora; por el enfriamiento se obtiene el tungstato amónico cristalizado, que calcinándole despues al aire, queda el ácido de un

color amarillo. Espuesto á un calor fuerte, adquiere un color verde oscuro, sin experimentar pérdida de peso; toma tambien un color verde cuando se le somete por algun tiempo á la accion de los rayos solares. Su peso específico se representa por 6,12. Es insoluble en el agua, pero se disuelve en bastante cantidad en los álcalis cáusticos.

Segun Anthon, se obtiene ácido tungstico hidratado cuando se calienta una disolucion muy diluida de un tungstato alcalino, y se la sobresatura con ácido nítrico diluido y caliente. El precipitado no se forma inmediatamente, pero por el enfriamiento se separa una masa gelatinosa, que se echa sobre un filtro, se lava con un poco de agua y deseca colocándola sobre papel sin cola; por cuyo medio se contrae, toma un color amarillo agrisado, y se vuelve brillante y opaca. Si no es pura, adquiere por la desecacion un color mas oscuro y llega hasta tenerle negro. En este estado, el ácido es algo soluble en el agua: 1000 partes de este líquido disuelven de 3 á 5 á la temperatura ordinaria, y 33 y $\frac{1}{3}$ á la de la ebulicion. Cuando se deja el ácido gelatinoso hidratado debajo del agua, adquiere muy pronto, segun se dice, un color azul, al mismo tiempo que el agua le toma violado; lo que parece denotar que existe algun cuerpo reductor extraño; por la adiccion de un poco de cloro se consigue descolorarla.

El ácido tungstico, del mismo modo que el molibdico, se combina con otros ácidos, en cuyo caso hace veces de base. Al tratar de las sales de tungsteno diremos todo cuanto se sabe sobre el particular.

El ácido tungstico se compone de:

En cien partes. En átomos.

Tungsteno.	79,77	1
Oxigeno.	20,23	3

Peso atómico, = 1483,0; fórmula, = WO^3 ó W. Su capacidad de saturacion es 6,74 ó $\frac{1}{3}$ del oxigeno que contiene. Forma sales neutras, básicas y ácidas. El ácido gelatinoso hidratado se compone, segun Anthon, de 86,83 de ácido y 13,17 de agua, y su fórmula es = WH^3 .

Tungstato túngstico.

Quando el ácido túngstico experimenta una descomposicion parcial, toma un color azul, del mismo modo que el ácido molibdico; esto es lo que se observa, por ejemplo, cuando se introduce zinc en un liquido ácido que contenga ácido túngstico, ó cuando se espone este cuerpo á un calor suave, y se hace pasar una corriente de hidrógeno, ó finalmente cuando se descompone en una retorta el tungstato amónico por medio del fuego. En este último caso se obtiene un polvo de un hermoso color de añil, que es el tungstato túngstico. Espuesto al aire, se quema y acidifica, sin aumentar mucho de peso. La potasa cáustica le disuelve lentamente sin dejar residuo, y se forma tungstato potásico, á causa de que el óxido se acidifica á espensas del aire, en presencia del álcali. Es difícil obtener el compuesto azul libre de un exceso de ácido. Malaguti pretende haberle obtenido calentando el ácido en un vaso apropiado, á la llama de una lámpara de alcohol, á una temperatura próxima al rojo, y haciendo pasar á la vez una corriente de hidrógeno mientras que se formaba agua. El producto tenia una composicion constante y estaba formado en cien partes de 48,26 de óxido, y 51,74 de ácido, lo

que corresponde á un átomo de cada elemento, $\text{=}\ddot{\text{W}}\ddot{\text{W}}$.

Existe probablemente otra combinacion de color verde en la que el óxido se halla unido á 2, ó quizá á 4 átomos de ácido. Debiera ensayarse mezclar exactamente igual número de átomos de cloruro túngstico pardo y de tungstato potásico neutro, asi como tambien de bitungstato potásico y tratar despues la mezcla por el agua. Probablemente se obtendrian por este medio las combina-

ciones $\ddot{\text{W}}\ddot{\text{W}}^2$ y $\ddot{\text{W}}\ddot{\text{W}}^4$.

Se reconoce la presencia del ácido túngstico en los minerales, por el modo como estos se conducen al soplete con el fosfato amónico-sódico: esta sal disuelve el ácido; toma un color amarillo y si se la espone al fuego de reduccion, forma con él un vidrio de color azul muy hermoso. Si el ácido túngstico contiene sílice, y existe tambien alumina disuelta en el vidrio, es difícil producir el color azul; pero aparece en cuanto se funde el glóbulo con un poco

de estaño. Si el mineral sometido al ensayo contiene hierro, resulta un vidrio, que despues de esponerle al fuego de reduccion, adquiere un color rojo de sangre por el enfriamiento, y verde cuando se le funde despues con estaño.

SULFUROS DE TUNGSTENO.

El tungsteno se combina con el azufre en dos proporciones, de las cuales una corresponde al óxido y otra al ácido.

1.º Sulfuro túngstico.

Se obtiene mezclando el ácido túngstico con seis veces su peso de cinabrio, introduciendo la materia en un crisol, cubriéndola con carbon, colocando sobre este otro crisol invertido, y calentando el todo por espacio de media hora hasta el rojo blanco completo. Se puede preparar tambien haciendo pasar vapor de azufre ó gas sulfido hídrico por un tubo de porcelana calentado hasta el rojo blanco que contenga ácido túngstico. El método mas fácil y mas sencillo consiste en introducir el sulfido túngstico en un vaso destilatorio y calentarle hasta el rojo. El sulfuro túngstico es una sustancia negra ó negro-azulada, poco coherente y blanda, que por medio de la presion se la puede reducir á una masa compacta, de superficie lisa, y de color gris de acero con lustre metálico.

El sulfuro túngstico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Tungsteno.	74,6	1
Azufre	25,4	2

Peso atómico, = 1585,33; fórmula, = WS² ú W. Es muy probable que se combine con las sulfobases en estado de sulfido tungstoso.

2.º Sulfido túngstico.

Se obtiene disolviendo el óxido túngstico por medio de un sulfhidrato, precipitando el líquido por un ácido puesto en exceso, lavando el precipitado y desecándole. Este cuerpo tiene un color pardo hepático, que se vuelve negro por la desecacion; pero si se le tri-

tura, adquiere su color primitivo. Es soluble en el agua; por esto se observa que el agua con que se le lava sale amarilla, y que su cantidad disminuye cada vez mas. Es bastante soluble en el agua hirviendo, á la que da un color amarillo pardusco; si se añade sal amoniaco ó un ácido á esta disolucion, se precipita la mayor parte del sulfido. Sin embargo, los ácidos no le privan completamente de la facultad de disolverse; así es que aun cuando se le lave con agua acidulada, está pasa siempre por el filtro de color amarillo. Si se le hierve con ácido clorohídrico, se contrae y adquiere un color negro azulado; pero no pierde la propiedad de disolverse en el agua pura. Cuando se disuelve el sulfido túngstico en agua hirviendo y se evapora la disolucion, se observa que á medida que se concentra, se enturbia, y deposita sobre las paredes del vaso una sustancia transparente de color amarillo, que le adquiere negro pardusco en el centro, se hiende por la desecacion y se convierte en un polvo grosero menos soluble en el agua que lo era antes. Si se hierve el sulfido túngstico con agua en una retorta, se desprende gas sulfido hidrico, pero en tan cortisima cantidad, que no es de creer se hallase combinado con el sulfido túngstico. Por el contrario, es probable que la formacion de este gas sea debida á que el metal se oxide á espensas del agua, á causa de la tendencia que tiene el ácido túngstico á combinarse con el sulfido túngstico. En efecto parece que existe un compuesto de esta naturaleza, porque cuando se mezcla un oxitungstato con un sulfotungstato, y se descompone una corta porción por medio de un ácido, el precipitado contiene ácido y sulfido, aunque en el líquido exista todavía mucha sulfosal sin descomponer. El color del precipitado es mas bajo que el que tiene el sulfido, tira un poco á rojo y no se oscurece cuando se le hierve con el ácido clorohídrico.

Quando se somete el sulfido túngstico á la destilacion, se desprende primero un poco de agua y gas sulfido hidrico, pero despues pasa azufre y queda sulfuro túngstico. Se disuelve con lentitud en el amoniaco y en los álcalis cáusticos fijos; las disoluciones que resultan tienen un color pardo oscuro, aun cuando contengan un exceso de álcali, y no adquieren jamás el color puro de los sulfotungstatos que se forman tratando las oxisales por el gas sulfido hidrico. Los carbonatos alcalinos disuelven el sulfido túngstico á la temperatura ordinaria; toman un color pardo, y pasan á bicarbo-

atos; el ácido carbónico solo se desprende cuando se les somete á la ebulicion. Este sulfido puesto en digestion con los sulfhidratos, los descompone.

El sulfido tungstico está formado de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos!</i>
Tungsteno.	66,22	1
Azufre	33,78	3

Peso atómico, = 1786,495; fórmula, = WS^3 ó W^3 .

Todavía no se ha podido obtener una combinacion de tungsteno análoga al persulfido molibdicó.

El *fosfuro tungstico* no ha sido examinado.

Las combinaciones que forma el tungsteno con los *cuerpos hidrógenos* las describiremos entre las sales de este metal.

Se ignora aún cómo se conduce el tungsteno con el *carbono*. Es probable que el metal que se obtiene por la reducción con el carbon contenga mucho carbonó, y que todavía nos sea desconocido el tungstenó puro. El tungstenó se une fácilmente á otros metales; algunas de estas aleaciones son algo maleables; tales son las que forma con el plomo y el cobre.

C. G. Gmelin ha demostrado que el tungsteno, aun en el estado de ácido, no ejercerá acción nociva sobre la economía animal.

9.º DEL TÁNTALO.

El tántalo fué descubierto en 1802 por Ekeberg; que le halló en dos minerales desconocidos hasta entónces; el uno de Finlandia que llamó *tantalita*, y el otro de Itterbi en Roslagen; á quél dió el nombre de *itrotántala*. En la *tantalita* se halla combinado en estado de ácido, con los óxidos ferroso y manganoso; y en la *itrotántala*, con la itria, los óxidos ferroso y uránico, y el ácido tungstico. Posteriormente se han hallado estos minerales cerca de Fahlum, y la *tantalita* se ha encontrado también en Babiera y en América. Sin embargo, se les cuenta entre los minerales más raros. Ekeberg le denominó tántalo por la propiedad que tiene el óxido de este metal de no disolverse en los ácidos, aludiendo á la fábula de Tántalo, que sumergido en el agua hasta la barba no podia extinguir la sed.

Un año antes, un químico inglés llamado Hatchett, habia descubierto un metal en un mineral de Colombia, al que dió el nombre de *colombio*, cuyo óxido tenia las propiedades de un ácido, desalojaba el ácido carbónico de sus combinaciones con los álcalis, tanto por la via seca como por la húmeda, y formaba por medio del soplete en contacto con la sal de fósforo un vidrio azul que tiraba á rojo, propiedades que no pertenecen al óxido tantálico, pero que denotan la presencia del ácido tungstíco. Wollaston probó despues, ensayando el mineral examinado por Hatchett, que el colombio y el tántalo eran una misma cosa; y como el tungsteno acompaña con mucha frecuencia á el tántalo, es muy probable que el ácido colómbico de Hatchett fuese una mezcla de ácido tantálico y ácido tungstíco; no obstante de que se asegura que Wollaston no pudo descubrir el tungsteno en la colombita. Wöhler le ha encontrado en la piroclora de Siberia y Noruega, y Scheerer en dos minerales de Noruega, la eugenita y la woehlerita.

El tántalo es uno de los cuerpos que el carbon no puede reducir de un modo completo. Ekeberg ensayó reducirle en crisoles de carbon, por cuyo medio obtuvo una masa de color gris pardusco que carecia de aspecto metálico; los ensayos que he practicado en union de Gahn y Eggertz, me han conducido al mismo resultado. Hicimos en un crisol de carbon un agujero del diámetro del cañon de una pluma, colocamos en él ácido tantálico calcinado, y le espusimos, por espacio de hora y media en un crisol de Hesse enlodado, á la accion de un violento fuego de forja. La materia contenida en el crisol se contrajo, pero conservaba la forma del agujero; y tenia algo de lustre en el exterior, y un color entre amarillo y rojo, y en el interior gris oscuro pero sin lustre. Consideramos esta sustancia como el tántalo, porque era combustible y porque cuando se la esponia á la accion del calor, en contacto con el aire, se oxidaba con desprendimiento de luz. Pero habiendo ensayado despues reducir el tántalo por medio del potasio, haciendo uso de una sal análoga á las que se emplean para obtener el boro y el silicio, esto es, el fluoruro tantálico-potásico, he obtenido un cuerpo dotado de propiedades enteramente diferentes, que me ha parecido ser el verdadero tántalo.

Para obtenerle, es preciso someter el fluoruro tantálico-potásico á un calor suave á fin de privarle de la humedad, y tratarle en

seguida por el potasio, como lo he dicho al hablar del silicio y el zirconio. El fluoruro tantálico se reduce á el calor rojo naciente con produccion de luz; tratando despues la masa por el agua se disuelve el fluoruro potásico, y el tántalo queda bajo la forma de un polvo negro, que despues se lava y deseca. Este polvo no se funde á la temperatura á que el vidrio entra en fusion. Por medio del bruñidor, adquiere lustre metálico y un color gris de hierro; en cuyo estado apenas conduce la electricidad. Espuesto á la accion del calor en contacto con el aire, se enciende á una temperatura bastante inferior á el calor rojo y se quema sin llama; pero la combustion es muy viva y se trasforma en ácido tantálico, y no queda residuo, como se observa con el boro y el silicio. Los ácidos sulfúrico, nítrico, clorohídrico y el agua régia, ejercen tan poca accion sobre él, que aun despues de hervir con ellos el metal reducido á polvo, apenas se forma precipitado cuando se trata el líquido por los álcalis. Por el contrario, el ácido fluorhídrico disuelve el tántalo con produccion de gas hidrógeno y aumento considerable de temperatura; se disuelve con mas rapidez cuando se opera con una mezcla de ácido fluorhídrico y nítrico. La potasa cáustica no disuelve el polvo de tántalo por la via húmeda, pero cuando se le funde con este álcali, se oxida el metal, tanto á espensas del oxígeno del agua, cuando se emplea el hidrato, como del ácido carbónico si se hace uso de el carbonato.

Careciendo el tántalo, reducido por medio del potasio, de la propiedad de conducir la electricidad que posee el sulfuro, me ocurrió examinar la costra amarillenta que cubre la materia aglomerada obtenida en el crisol de carbon, y observé que el ácido tantálico, así como los ácidos crómico y titánico, solo se reduce en la superficie, ó sea la porcion que se halla en contacto con el carbon, y que esta costra amarillenta de aspecto ligeramente metálico es el tántalo, en cuyo estado conduce la electricidad, del mismo modo que cualquiera otro metal; propiedad que no posee el óxido gris que se halla debajo de esta costra. Frotándole con una ágata pulimentada adquiere mas lustre, pero su color tira al gris de hierro. El ácido fluorhídrico le disuelve con produccion de hidrógeno, y queda por residuo el óxido tantálico con que se hallaba mezclado. Varias circunstancias parece demuestran que el tántalo, del mismo modo que el cromo; puede presentarse bajo diferentes

modificaciones alotrópicas. Daremos á conocer despues, en los compuestos tantálicos, los estados isoméricos; los cuales parece dependen de los diferentes estados alotrópicos del radical.

El átomo de tántalo pesa 1153,715, y se representa por Ta. El átomo doble, Ta₂, pesa 2307,430.

Se conocen dos grados de oxidacion del tántalo; á saber, un óxido y un ácido.

1º. *Acido tantaloso ú óxido tantálico.*

La primera de estas dos denominaciones es la que mas le pertenece, en razon á que conocemos bien los compuestos que forma con las bases, pero no los que constituye con los ácidos. Se obtiene, como ya he indicado, esponiendo el ácido tantálico en un crisol de carbon por espacio de hora y media á un fuego de forja. En este caso el ácido cambia de aspecto, se contrae y forma una masa compacta no metálica, que á escepcion de la superficie que se halla reducida, consiste en óxido tantálico. El óxido preparado por este medio es demasiado poroso para poder apreciar su peso específico. Se presenta de un color gris oscuro, y cuando se le frota fuertemente con el bruñidor, con una piedra fina de afilar ó con la sanguina, adquiere un lustre semejante al del hierro. Cuando se le humedece inmediatamente despues de su preparacion, despide por lo comun un olor de gas hidrógeno, semejante al que desprende el manganoso humedecido. Esta propiedad parece no le es propia, y se cree que sea debida á alguna cortísima porcion de manganoso, metal que hace parte de la tantalita, del cual no se puede privar completamente al tántalo. El ácido tantaloso se reduce por la trituración á un polvo de color pardo oscuro sin lustre metálico, y sus partículas, aun las mas ténues, son tan duras que rayan el vidrio. Es insoluble en todos los ácidos, en el agua régia y hasta en el ácido fluorhídrico mezclado con ácido nítrico: pero cuando se le funde con el hidrato potásico, se oxida y combina con el álcali; con el nitro detona. Calentado al aire libre hasta el rojo naciente, se quema con lentitud y trasforma en un polvo gris claro, cuyo color no es igual en toda la masa; mas por este medio no se oxida completamente. Este ácido se encuentra en Kimito en Finlandia, en una especie particular de tantalita, que se distingue de

las demas por su mayor peso específico, que es 7,9, y en que da por la trituration un polvo de color de canela. Este mineral es un tantalito ferroso y manganeso.

El ácido tantálico está constituido de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Tántalo	92,08	2
Oxígeno	7,92	2

Peso del equivalente, = 2507,43; fórmula TaO^2 ó $\ddot{T}a$. Como careemos de datos exactos para determinar si el ácido tantálico contiene uno ó dos átomos de tántalo para dos de oxígeno, se ha admitido; para apoyar la suposicion de que el radical sea un átomo doble; que si su peso representase el de un solo átomo de tántalo, el peso atómico de este elemento excedería próximamente en 1000, á el peso atómico de los cuerpos que le tienen mayor, lo que no es muy verosímil. A juzgar por la composicion del tantalito ferroso y manganeso, la capacidad de saturacion del ácido tantálico es = 3,99, ó la mitad del oxígeno que contiene. Sin embargo, es tambien posible que este compuesto esté formado de 1 átomo de base y 2 de ácido tantálico, y en este caso seria este, = Ta , y el peso atómico deberia ser = 1253,715. La esperiencia nos hará ver cuáles lo mas exacto.

2.º *Acido tantálico.*

Se obtiene en dos estados isoméricos que, como de ordinario, distinguiremos por *a* y *b*. El ácido *a* tantálico se obtiene disolviendo en agua el clorido tantálico sublimado y cristalizado, y precipitando la solution por un bicarbonato alcalino: se lava el precipitado y se le deseca á un calor suave; este es el ácido tantálico hidratado.

Es mas difícil obtenerle puro, cuando se funde la tantalita reducida á polvo con el hidrato potásico y un poco de nitro en un crisol de plata. Se disuelve en seguida la masa salina en agua, se separa el líquido alcalino y se hierve con agua la materia que ha quedado por disolver; se reunen los líquidos y se les filtra: se satura la disolucion con un ligero exceso de ácido clorohídrico, y el precipitado que se forma despues de lavado se deseca. Pero como la tantalita contiene con mucha frecuencia ácido tungstico y óxido

estánnico, suele suceder que el ácido tantálico que se obtiene resulta impuro. Se puede evitar este inconveniente, fundiendo con hidrato potásico el ácido tantálico previamente purificado, y tratándole del mismo modo.

El ácido tantálico hidratado se presenta bajo la forma de un polvo de color blanco de leche; es insípido é inodoro y enrojece el papel de tornasol humedecido. Se disuelve fácilmente en el ácido clorohídrico y en otros muchos; pero el ácido sulfúrico le precipita de sus disoluciones, lo que puede considerarse como una de las propiedades características del ácido tantálico. El precipitado da ácido sulfúrico cuando se le calcina; pero no queda completamente privado de este ácido, sino se le hace experimentar esta operación en una atmósfera de carbonato amónico, como ya lo hemos dicho al tratar del ácido túngstico. La solución en el ácido clorohídrico toma un color amarillo con el tanino de encina, el cual puesto en mayor cantidad determina la formación de un precipitado pulverulento amarillo anaranjado. El sulfido hidrico no produce precipitado, y los sulfhidratos alcalinos precipitan el ácido intacto, con producción de gas sulfido hidrico. El cianuro ferroso-potásico, forma cianuro ferroso-tantálico amarillo, que se precipita.

El hidrato de ácido tantálico se disuelve fácilmente en los álcalis cáusticos, y á la temperatura de la ebullición lo verifica también en los carbonatos alcalinos con desprendimiento de ácido carbónico.

Calentado hasta cierto punto pasa al estado anhidro, y entonces tiene un color amarillo que se vuelve blanco por el enfriamiento; en cuyo estado se disuelve con suma dificultad, tanto en los ácidos como en los álcalis. Cuando se calienta el ácido anhidro hasta el rojo naciente, pasa, con producción de luz, á el estado de ácido tantálico, y adquiere al mismo tiempo, según las experiencias de H. Rose, un peso específico mayor. Wohler es el primero que ha obtenido el ácido tantálico, en un estado tal que se le puede considerar como una modificación isomérica particular.

Ácido tantálico.

El mejor medio de obtener este ácido consiste en extraerle de la tantálita por el procedimiento siguiente: Se reduce la tantálita

á polvo ténue por medio de la dilución y suspensión, se la mezcla en seguida con seis ú ocho veces su peso de bisulfato potásico; se introduce la materia en un crisol de platino y se la calienta hasta que llegue al estado de fusión roja, en cuyo caso debe correr como una disolución diáfana y no percibirse polvo en el fondo del crisol. Se pulveriza la masa después de enfriada, y se la hierva con agua hasta tanto que este líquido no disuelva nada de ella. El ácido sulfúrico libre del bisulfato disuelve el ácido tantálico, así como también las bases con que se hallaba unido; pero vertiendo agua sobre la masa solidificada, disuelve los sulfatos potásico, férrico y manganeso, pero no el ácido tantálico. Sin embargo, este no es puro: contiene cierta cantidad de los óxidos férrico y estánnico y ácido túngstico; los dos primeros acompañan siempre á los minerales de tántalo y el último hace parte de él con frecuencia. Para privarle de estos cuerpos se le lava y digiere después con sulfhidrato amónico, que disuelve el ácido túngstico y el óxido estánnico, y convierte el óxido férrico en sulfuro; el ácido tantálico de blanco que era se vuelve verde ó negro. Se le lava con una disolución muy débil de sulfhidrato amónico para que el hierro no pueda oxidarse, y después se le hierva con ácido clorohídrico concentrado; hasta tanto que vuelva á adquirir el color blanco. Se decanta el líquido ácido que contiene el hierro, se lava el ácido tantálico con agua hirviendo hasta que las aguas de loción no enrojeczan el papel de tornasol, y se le deseca. En este estado se presenta bajo la forma de un polvo blanco, que tiene la propiedad de enrojecer el papel de tornasol. Cuando se le calienta en una retorta deja desprender agua pura sin indicios de ácido, y se convierte en ácido tantálico anhidro, pero al mismo tiempo pierde la propiedad de enrojecer el papel de tornasol. El peso específico de ácido calcinado es 6,5. El ácido acuoso contiene $11\frac{1}{2}$ por ciento de agua. Los álcalis cáusticos le disuelven por la vía húmeda, pero no descomponen los carbonatos alcalinos sino al calor rojo. El ácido sulfúrico concentrado disuelve una corta cantidad de ácido tantálico hidratado, que el agua precipita de su disolución, pero el precipitado retiene con tenacidad cierta porción de ácido sulfúrico.

El ácido tantálico hidratado no se disuelve en los ácidos nítrico, clorohídrico, ni en los ácidos en general. Sin embargo, cuando se le deja en contacto por largo tiempo con el ácido clorohídrico, no se disuelve á la verdad; pero, según Wöhler, forma un compuesto

insoluble, que se disuelve en el agua fría después de separar el ácido por decantación. Este compuesto es un clorido que se descompone por la ebullición, y se precipita poco á poco ácido tantálico hidratado. Por el contrario el ácido tantálico disuelto en el ácido clorohídrico, puede hervir sin descomponerse. El ácido tantálico hidratado se disuelve también cuando se le hierva con agua y con el bioxalato potásico; la disolución que se obtiene da con el tanino de encina y el cianuro ferroso-potásico precipitados del mismo color que la disolución de ácido tantálico. El ácido hidratado puesto en contacto con el tanino de encina, se combina con él y forma un compuesto amarillo anaranjado insoluble. El ácido tantálico calcinado, es enteramente insoluble tanto en los ácidos como en los álcalis. Para que vuelva á adquirir su solubilidad, es preciso fundirle con hidrato ó bisulfato potásicos, ó bien mezclarle con polvo de carbon y calcinar la materia en una corriente de gas cloro seco, para convertirle en clorido tantálico.

El ácido tantálico es infusible á la llama del soplete, pero en contacto con el borax y el bisulfato sódico se liquida y forma un vidrio claro é incoloro; el cual, cuando está saturado de ácido tantálico adquiere por el enfriamiento un color blanco de leche. Antes de llegar el vidrio á este grado de saturación se solidifica y forma una masa trasparente; pero vuelve á tomar el color blanco si se le espone de nuevo á una temperatura poco elevada.

El ácido tantálico está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Tántalo.	88,49.	2
Oxígeno.	11,51.	3

Peso atómico, =2607,43; fórmula, = TaO^3 ó $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ta}}$. Su capacidad de saturación es =3,84, ó $\frac{1}{3}$ del oxígeno que contiene. El ácido hidratado contiene 3 átomos de agua combinados con 1 de ácido tantálico = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ta}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3$.

Tantalato de óxido tantálico.

Se obtiene, según Wöhler, sumergiendo un fragmento de zinc en una disolución de ácido tantálico en el ácido clorohídrico. La disolución aparece primero azul y después de un rojo oscuro y

diáfana. Si se vierte esta disolucion gota á gota en el amoniaco cáustico, se forma un precipitado pardo que se ignora si es tantalato de óxido tantálico ó ácido tantaloso, pues no se le ha podido examinar á causa de que se oxida mientras se le lava y se vuelve blanco.

Cuando se vierte agua acidulada con ácido clorohídrico, sobre el sulfato de ácido tantálico lavado y desecado, y se sumerge en seguida un fragmento de zinc, se observa que se colora de azul sin disolverse y entonces se parece perfectamente al tungstato de óxido túngstico azul. Este compuesto es á no dudar tantalato de óxido tantálico. La disolucion contiene sulfato zincico. El tantalato de óxido tantálico pardo se obtiene tambien, segun Wöhler, calcinando el ácido tantálico en una corriente de gas hidrógeno, y el compuesto que queda tiene un color negro pardusco. Se obtiene tambien calcinando el tantalato amonico en un vaso destilatorio; el producto es en este caso compacto y negro.

Sulfuro de tántalo.

Hasta el presente solo se conoce una combinacion de azufre y tántalo, que es el *sulfido tantálico*. Este compuesto es difícil de preparar, en razon á que ni el azufre, el sulfido hidrico, ni el cinabrio descomponen el ácido tantálico al calor rojo; tampoco le descompone el sulfuro potásico, tanto por la via húmeda como por la via seca. Pero cuando se calienta el tántalo hasta el rojo naciente en el azufre gaseoso, se inflama, se quema y convierte en sulfuro. H. Rose, que es el primero que ha obtenido este compuesto, le preparó calentando el ácido tantálico hasta el rojo blanco en un tubo de porcelana, y haciendo pasar por él sulfido carbónico. La operacion es muy sencilla: se coloca el tubo que contiene el ácido en un horno apropiado; á una de sus estremidades se adapta por medio de un tapon una retortita hecha con un pedazo de tubo de barómetro, en el que se sopla una bola en uno de sus extremos, y se encorva despues. En esta retorta se coloca el sulfido carbónico, y si el tubo está dispuesto de modo que la bola de la retorta se halle á cinco ó seis pulgadas de distancia de la pared del horno, el calor que se irradia de este basta para reducir el sulfido carbónico al estado gaseoso con lentitud y uniformidad. A el otro extremo del cañon de porcelana se adapta un tubo de vidrio que se sumerge en agua. En esta

operacion se descompone el sulfido carbónico; el carbono se combina con el oxígeno y se forma óxido carbónico, al paso que una parte del azufre queda en libertad y otra se combina con el metal; pero al mismo tiempo pasa mucho sulfido carbónico sin descomponerse. Se conoce que todo el ácido se ha convertido en sulfuro, cuando el gas que llega al agua se condensa en la totalidad por consistir únicamente en sulfido carbónico. Entonces se separa el tubo de vidrio, se cierra bien el de porcelana con un tapon de corcho, se quita el fuego del horno y se deja enfriar el aparato.

El sulfuro tantálico se presenta bajo la forma de una masa gris, granuda, pulverulenta, con lustre metálico y aspecto cristalino, que se asemeja mucho al polvo de grafito. Por la compresion puede formar una masa mas compacta y mas brillante. Es suave al tacto y buen conductor de la electricidad. Espuesto á la accion del calor en contacto con el aire, no se inflama sino al rojo naciente, y el azufre se quema con una llama azulada. Esto es debido á que solo se oxida el tántalo, en tanto que el azufre reducido al estado gaseoso se inflama. El producto de la operacion es ácido tantálico que tiene una porcion de ácido sulfúrico, con tanta tenacidad, que no se le puede privar de él por solo la accion del calor rojo, pero se desprende cuando se ejecuta la calcinacion en un crisol en el cual se coloca, cuando está enrojecido, un pedazo de carbonato amónico puro próximo al ácido y se le tapa despues en este caso se forma en el crisol una atmósfera de carbonato amónicos, en la cual el ácido sulfúrico se volatiliza.—El sulfuro tantálico sometido por mucho tiempo á la accion del gas cloro, se combina con él con produccion de calor. Auxiliando la accion con el fuego el compuesto se forma con mas rapidez y se producen cloruros de azufre y de tántalo, que quedan separados. Los ácidos nítrico, sulfúrico, clorohídrico y fluorhídrico no atacan el sulfuro tantálico: y si por su accion se observa un ligero olor de sulfido hídrico, es debido únicamente á la presencia de sulfuros metálicos estraños. El agua régia hirviendo le oxida y disuelve el ácido sulfurico, así como tambien una corta cantidad de ácido tantálico. Se disuelve en una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, y deja un residuo de azufre. La potasa cáustica no ataca el sulfuro tantálico por la via húmeda, pero cuando se la funde con él, se obtiene aun á una temperatura moderada, una masa de color amarillo anaran-

jado, cuyo color conserva despues del enfriamiento. Los bordes delgados de esta masa vistos por transparencia tienen un color azul verdoso oscuro. Cuando se vierte agua sobre esta masa, se ennegrece inmediatamente; el agua disuelve la potasa cáustica (esta no adquiere ni aun indicios de sabor hepático, si se ha escludido convenientemente el aire durante la fusion), y queda un polvo negro que es sulfuro tantálico reproducido por la via húmeda. Por la fusion se forma tantalato y sulfotantalato potásicos, que en contacto con el agua, este último se descompone y convierte de nuevo en potasa y sulfuro de tántalo. El sulfuro formado se oxida en el espacio de algunas horas y se vuelve blanco; esto es si no se halla cubierto de una capa de líquido suficiente para impedir el acceso del aire.

El sulfido tantálico está formado de:

En cien partes. *En átomos.*

Tántalo.	79,27	2
Azufre.	20,33	3

Peso atómico, =2910,925; fórmula, = TaS_3 ó Ta .

Compréndese muy bien por lo que antecede, que no se puede combinar con las sulfobases por otro medio que por la via seca. Es probable que el sulfido tantálico calentado con la cantidad exactamente necesaria de carbonato potásico en una corriente de gas sulfido hidrico, ó fundido con sulfato potásico y polvo de carbon, forme un sulfotantalato soluble en el agua, de la que pudiera precipitarse el sulfido por la via húmeda; pero esto todavía no se ha ejecutado.

Las combinaciones que puede formar el tántalo con el hidrógeno, nitrógeno, fósforo, carbono, boro y el silicio nos son desconocidas.

CLORUROS DE TÁNTALO.

El tántalo forma dos cloruros isoméricos: llamaremos á el uno clorido α tantálico y á el otro β tantálico.

1.º Clorido α tantálico.

El clorido α tantálico se prepara, segun Wöbler, del modo siguiente:

Se hace una mezcla íntima de ácido ^atantálico y un poco de azúcar de caña, y se la carboniza; despues de bien quemada, se la calcina en un tubo por el cual se hace pasar una corriente de gas cloro perfectamente seco: se forma gas óxido carbónico y clorido tantálico, que se volatiliza y condensa en las partes menos calientes del tubo. Despues se produce una materia blanca sedosa que forma radios concéntricos, la cual mientras permanece seca, se volatiliza sin fundirse y sin experimentar alteracion. Esta materia en estado de gas, es incolora, humea al aire y se disuelve en el agua; el liquido resiste la temperatura de la ebulicion sin dejar precipitar el ácido tantálico. Se la puede concentrar por la evaporacion, pero al llegar á cierto punto se precipita un cuerpo blanco que se redisuelve añadiendo agua. El amoniaco cáustico precipita en ella ácido ^atantálico.

Durante la formacion de este compuesto, se obtiene algunas veces una corta cantidad del que vamos á describir á continuacion, el cual le da un color amarillo y la propiedad de fundirse parcialmente cuando se le sublima de nuevo, y al mismo tiempo se produce un gas amarillo.

Clorido 'tantálico.

Cuando se calienta el tántalo metálico en el cloro gaseoso y puro, se inflama y experimenta una viva combustion. Se forma en este caso un gas de color amarillo semejante al del cloro, el cual se condensa en los puntos frios del aparato, bajo la forma de una sustancia pulverulenta de color blanco que tira un poco á amarillo, que carece de aspecto cristalino. Cuando se humedece esta sustancia con agua produce un ruido semejante al que haria un hierro candente, se calienta y se forma ácido tantálico; queda en el agua ácido clorohídrico y un poco de ácido tantálico, el cual se separa evaporando el liquido; en estas circunstancias es semitransparente. El color amarillento del compuesto no parece es debido á la presencia del hierro; porque humedeciéndole con una solucion de cianuro ferroso-potásico, se vuelve amarillo, pero no pardo ni verdoso.

Estos dos cloridos tienen, á no dudar, una composicion análoga á la del ácido tantálico: están formados de $TaCl^3$, porque el agua les descompone en ácido tantálico y ácido clorohídrico. Mas

como es muy difícil determinar el peso atómico del tántalo segun sus combinaciones oxigenadas, y la análisis de los cloridos debe ser mas fácil de ejecutar, el cloruro que nos ocupa podrá ser de alguna importancia para determinarle con mas exactitud,

Fluoruro tantálico.

Se obtiene tratando el ácido tantálico por el ácido fluorhídrico. El ácido tantálico que ha sido calentado hasta el rojo, y que por consecuencia se halla en otro estado isomérico, no se disuelve en el ácido fluorhídrico; pero se esfolia y apodera de cierta cantidad de fluor. Por el contrario, el ácido tantálico acuoso se disuelve completamente en el ácido fluorhídrico, y si contiene polvo de tantálica que no se ha descompuesto, queda por residuo. El fluoruro tantálico se disuelve en el agua sin colorearla, cuya disolucion abandonada á la evaporacion espontánea, solo se concentra hasta cierto punto. Evaporada á $+30^{\circ}$ se concentra mas, y se llega hasta obtener cristales, que se disuelven en el agua sin dejar residuo, los cuales parece son una combinacion de ácido fluorhídrico y fluoruro tantálico; es decir, de ácido *hidrofluotantálico*. Estos cristales se eflorescen al aire y pierden una parte de su ácido, y en este caso no se disuelven totalmente en el agua. Evaporando la disolucion ácida á un calor suave hasta sequedad, se obtiene una masa de color blanco de esmalte, sin ninguna apariencia cristalina. Respecto á su naturaleza es idéntica á los cristales eflorescidos, y parece es fluoruro tantálico, que el agua descompone en ácido hidrofluotantálico, que se disuelve, y en ácido tantálico que queda. Pero este último retiene, en estado de combinacion, cierta cantidad de fluoruro tantálico en una proporcion que todavía nos es desconocida. El fluoruro tantálico no se descompone ni volatiliza á el calor rojo: es preciso esponerle por mucho tiempo en una atmósfera de amoniaco para que abandone todo el fluor. El ácido hidrofluotantálico da origen á sales dobles particulares que resisten el calor rojo sin descomponerse, pero cuando se disuelven sus cristales en agua experimentan ordinariamente una descomposicion tal, que el liquido aparece ácido, y se deposita una sal doble insoluble que contiene menos fluor y mas ácido tantálico,

Aleaciones de tántalo.

Son poco conocidas las combinaciones del tántalo con los demas metales. Se consigue reducirle por medio del carbon combinado con el hierro y el manganeso, y tal vez con otros metales. Cuando se trata la aleacion que forma con el hierro ó el manganeso por el ácido clorohidrico, queda el tántalo por disolver, y se separa, á medida que el otro metal se disuelve, bajo la forma de un polvo negro que probablemente contiene carbon.

10.º DEL TITANO.

Este metal se encuentra en los terrenos primitivos y volcánicos; el titano oxidado constituye muchos minerales, sobre todo el rutilo, que es ácido titánico casi puro, y se encuentra particularmente en Kæringbricka en la Wesmanlandia; constituye ademas diversas especies de hierro titanífero, en las que existe en estado de titanato ferroso, hallándose el óxido titánico bastante puro y accidentalmente mezclado con el óxido; se le encuentra sobretodo en Egersund, en Noruega, formando una capa bastante gruesa.

El titano fué descubierto en 1791 por W. Gregor, eclesiástico inglés, estando analizando una arena negra de Menachan, parecida á la pólvora, á la que denominó *menachanita*, y *menachin* al nuevo metal. Cuando en 1794 examinó Klaproth el rutilo (titano oxidado), halló que este mineral contenia un óxido metálico desconocido, y dió al radical el nombre de *titano*. Posteriormente se examinaron mejor los trabajos de Gregor, y se reconoció que el metal descubierto por Klaproth era idéntico al menachin.

Para obtener el titano metálico, es preciso mezclar el ácido titánico con la sexta parte de su peso de carbon en polvo, introducir la mezcla en un crisol y cubrirla con vidrio molido; despues se enloda el crisol como de ordinario, y se le espone á la temperatura mas elevada que nos es dable producir. El titano reducido se funde con suma dificultad; se le obtiene casi siempre bajo la forma de una masa cristalina y brillante, de color rojo de cobre. Es extraordinariamente duro, tanto que raya el vidrio, el acero y hasta el

ágata; es insoluble en todos los ácidos, á escepcion del ácido fluorhidrico mezclado con ácido nítrico, y no se oxida al fuego sino por medio del nitro; la oxidacion se efectúa con mucha lentitud y sin detonacion, en tanto que el gas óxido nítrico se desprende de la masa fundida con efervescencia.

Los conocimientos que poseíamos respecto á este cuerpo fueron enriquecidos por una casualidad. En el año de 1822 se hallaron en la ferrería de Merthyr-Tydwil, en Inglaterra, entre las escorias ferruginosas reunidas en el cenicero de un alto horno, unos cristallitos cúbicos, brillantes y de color rojo, que se creyó fuesen de sulfuro de hierro hasta que Wollaston reconoció que eran de titano metálico puro. Estos cristales se hallaban unidos á un silicato ferroso fundido, lleno de ampollas, cuyas cavidades tapizaban. Formaban cubos regulares y eran muy pequeños, tanto que los mayores no tenían ni media línea cúbica. Algunos presentaban ciertas escotaduras, como si los fragmentos cúbicos se hubiesen desprendido, como se observa á menudo en la sal comun. Rayaban el ágata de un inodo perceptible, y tenían una densidad de 5,3. Tratados al soplete eran enteramente infusibles y solo perdian un poco del brillo, pero le volvian á adquirir por medio del borax, el cual disolvia la porcion que se habia oxidado. Ni el borax ni los carbonatos alcalinos ejercian la menor accion sobre ellos. Posteriormente se han hallado cristales de titano entre las escorias del cenicero de otros altos hornos.

Si llegase á nuestras manos una masa escoriforme de esta especie mezclada con cristales de titano, se podrian separar por el método siguiente, dado por Werner: Se principia por quebrantar la masa, pero sin dividirla demasiado, á fin de no destruir los cristales de titano; se digieren despues los fragmentos con ácido sulfúrico diluido, hasta que no disuelva mas; se decanta el líquido y trata el residuo repetidas veces por el agua régia: queda una especie de armazon de color negro formado de silicio, sobre el que permanecen intactos los cristales de titano. Se echa en seguida este armazon en un mortero, se le tritura con una mano de madera y se separan las porciones mas ligeras por medio de la dilucion y decantacion. Se mezclan las porciones mas pesadas, que consisten principalmente en cristales de titano, con una cantidad igual de carbonato potásico ó sódico, y se funde el todo en un crisol de

platino, manteniendo la mezcla al fuego hasta tanto que cesa el desprendimiento de ácido carbónico. El álcali se une en este caso al ácido silícico sin atacar el titano. Se trata despues la materia por el agua, á fin de separar el álcali; se digieren los cristales de titano con ácido clorohídrico, que disuelve un poco de óxido fér-rico, que se separa del ácido silícico, y por último, se les lava y deseca. Se puede tambien separar el ácido silícico por medio del ácido fluorhídrico, sin necesidad de calcinar préviamente la ma-teria.

Al practicar H. Rose sus trabajos sobre el clorido titánico des-cubrió otro método para reducir el titano, que consiste en calen-tar el clorido titánico amoniacal en el gas amoniaco; método que despues ha sido aplicado con éxito á otros metales. Para esto se hace llegar, por medio de un aparato á propósito, gas amoniaco seco al clorido titánico anhidro, hasta que este se sature, y des-pues se calienta la masa salina y sólida que resulta hasta que se volatilice. Una parte de la sal se sublima, ínterin que otra se des-compone, con produccion de gas ácido clorohídrico y gas nitró-geno, que se desprenden, y queda el titano metálico; el cual es de color rojo de cobre y brillante, en particular por la parte que se hallaba en contacto con el vidrio. Como la temperatura á que ha estado espuesto no ha sido muy elevada, y se halla en un es-tado grande de division, se quema en contacto con el aire y se di-suelve en el agua régia; se parece, respecto á esta propiedad, al silicio, el cual pierde espuesto á un calor fuerte, no solo su com-bustibilidad al aire, sino tambien su solubilidad en el ácido fluorhí-drico. Tenemos, segun esto, dos estados alotrópicos, á saber: $Ti\alpha$, que ha sido reducido á una temperatura baja por el gas amoniaco, y $Ti\beta$, que lo ha sido á otra mas elevada por medio del carbon.

Se puede obtener tambien el titano en este estado por otro mé-todo, si bien menos ventajoso; por ejemplo, cuando se reduce el fluoruro titánico-potásico ó el clorido titánico amoniacal por medio del potasio, y se lava el metal que resulta. En este caso se pre-senta bajo la forma de un polvo oscuro, que toma un viso rojizo cuando se le frota con un cuerpo duro, se disuelve en el agua régia, y se convierte en ácido titánico por la accion del calor.

Segun H. Rose, el átomo de titano pesa 303,662, y segun Mo-sander, 295,81: se representa por el signo Ti .

COMBINACIONES DEL TITANO CON EL OXÍGENO.

H. Rose ha estudiado detenidamente estas combinaciones, y ha hecho ver que el grado superior de oxidacion que forma este metal, en vez de ser una base salificable, como se creía hasta entonces, posee todas las propiedades de un ácido, y por lo tanto debe denominarse *ácido titánico*. El titano forma además dos grados inferiores de oxidacion. En lo general, las combinaciones de este metal tienen mucha semejanza con las del estaño.

1.º *Oxido titanoso.*

Se prepara poniendo el ácido titánico en una pequeña cavidad practicada en un crisol de carbon, y esponiéndole al calor necesario para que se reduzca. Resulta por este medio una masa cubierta de una costra brillante y cristalina, de color rojo de cobre, que es titano metálico, y contiene en su parte interior óxido negro, pero susceptible de adquirirle gris de hierro algo lustroso, por medio de una presion fuerte. Este óxido es insoluble en todos los ácidos, y aun en una mezcla de ácido fluorhídrico y de ácido nítrico. Cuando se le calienta en el ácido nítrico, sin separar la costra metálica, parece como que el metal se disuelve; pues se nota que, aun antes que el ácido principie á hervir, hay un desprendimiento abundante de gas en la superficie del titano; tan semejante al que acompaña á la disolucion, que pudiera creerse que realmente se disuelve; pero despues de una ebulicion prolongada, hallamos que el metal no ha experimentado ninguna alteracion, y el ácido se encuentra como en un principio. La causa de este fenómeno es debida á que como el metal presenta una infinidad de cristalitos, los vapores del ácido se desprenden con mayor facilidad de las puntas de estos cristales, que de las superficies lisa del vaso y térrea del óxido.—Este cuerpo negro se oxida con suma dificultad cuando se le mantiene por algun tiempo enrojecido en contacto con el aire, y apenas llega á oxidarse mezclándole con nitro y esponiéndole á un calor rojo. Tratado al soplete con el fosfato amónico-sódico, se disuelve sin efervescencia y se convierte en un vidrio de color negro, rojo oscuro ó de jacinto, sin que se observe la menor señal de haberse reducido

el ácido fosfórico. Como que se obtiene un vidrio del mismo color cuando se disuelve el ácido titánico en el fosfato amónico-sódico, y se espone el glóbulo que resulta al fuego de reducción, hay motivos para considerar esta masa negra como óxido titanoso, cuya formación, por la vía seca, es debida á que el ácido titánico solo ha estado en contacto con el carbon por su parte exterior, de suerte que esta es únicamente la que se reduce de un modo completo.

Todavía no se ha analizado el óxido titanoso. Berthier ha hallado que cuando se trata el ácido titánico en un crisol brasado, segun el método dicho, solo pierde 6 por 100 de su peso, lo que es demasiado poco para que podamos considerar la materia negra como óxido titanoso ó titánico. Con este objeto mezcló 100 partes de ácido titánico con 24 de polvo de carbon, introdujo el todo en un crisol brasado y le espuso á una temperatura suficientemente elevada para que se efectuase la reducción. Obtuvo por este medio un cuerpo negro, semejante en un todo al que acabamos de describir; pero las 124 partes de las materias empleadas no dieron sino 80 del cuerpo negro. Si las 44 partes que faltaban eran de gas óxido carbónico, este contendría 25,13 partes de oxígeno y 18,87 de carbon, de las que, por consecuencia, 5,13 partes quedarían mezcladas con la masa de titano obtenida, y segun esto, el óxido estaría compuesto de 74,87 de titano y 25,13 de oxígeno; la proporción de este último cuerpo es algo mayor que la que corresponde á un átomo de cada elemento. Pero esto se explica con la mayor facilidad, admitiendo que la superficie de la masa estaba cubierta de una película de metal completamente reducido. Puede deducirse, segun esta esperiencia, que el óxido titanoso se compone de 1 átomo de oxígeno y de otro de titano= TiO ó Ti , lo que, segun el peso atómico de Rose, corresponde á 24,773 por ciento de oxígeno.

2.º *Oxido titánico.*

Se obtiene este cuerpo cuando se sumerge el hierro, el estano y aun mejor el zinc, en una disolución de ácido titánico en el ácido clorohídrico. Para que se desprenda el gas hidrógeno que se produce, se adapta al frasco un tubo de desprendimiento, que impide

á la vez el acceso del aire. El líquido toma primero un color azul violado, y despues purpúreo oscuro; y por último, el óxido titánico se precipita bajo la forma de un polvo violado oscuro. Si en vez de los metales que hemos indicado hacemos uso del cobre, de una cantidad mayor de ácido clorohídrico y de un frasco herméticamente tapado, y se deja espuesto este por espacio de algunos dias á una temperatura de $+40^{\circ}$ ó $+50^{\circ}$, el clorido titánico se reduce al estado de sesquicloruro, notándose los mismos cambios de color, y sin que se precipite óxido titánico. Pero si se echa este líquido en un exceso de amoniaco cáustico, el sesquicloruro se descompone y se precipita el óxido titánico, en tanto que el cloruro cúprico queda disuelto en el amoniaco. El óxido titánico que se obtiene por estos métodos no se puede lavar ni desecar, sin que absorba oxígeno y se convierta en ácido titánico; pero se disuelve en los oxácidos, haciendo veces de base, cuyas disoluciones tienen un color rojo vinoso. Sin embargo, se oxida muy pronto en estas disoluciones; así es que se descoloran al poco tiempo, si no se impide el acceso del aire.

Segun Berthier, el óxido titánico que se obtiene por la via seca, es algo mas estable. Para esto, segun este quimico, se hace una mezcla de partes iguales de ácido titánico, de carbonato sódico y de azufre, á la que se añade $\frac{1}{8}$ de carbon en polvo de la cantidad que se ha puesto de ácido titánico, y se funde el todo en un crisol tapado, primero con suavidad y despues, á un fuerte calor rojo blanco. Se pulveriza la masa cuando está fria y se la trata por el agua, que disuelve el sulfuro sódico y deja el óxido titánico mezclado con un poco de sulfuro del mismo metal. El óxido que resulta se puede lavar y desecar, en cuyo caso constituye un polvo casi negro, que se disuelve en su mayor parte en los ácidos, y los hace tomar un color rojo vinoso.—Kersten prescribe fundir el ácido titánico con el bifosfato potásico, que se pulverice la masa y se la calcine en una corriente de gas hidrógeno hasta que cese la produccion de agua. Tratando por el agua el compuesto de color azul de espliego que resulta, queda sin disolver un polvo azulado, que se le puede lavar y desecar sin que se sobreoxide. Cuando se le calcina se vuelve blanco; probablemente es fosfato titánico.

Fuchs ha determinado la cantidad de cobre que, convirtiéndose en cloruro, reduce el clorido titánico á sesquicloruro, y segun ella,

ha calculado la composición del óxido titánico, el cual está compuesto:

	Segun H. Rose.	Segun Mosander.	
	<u>En cien partes.</u>	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Titano	66,94.	66,356.	2
Oxigeno.	33,06.	33,643.	3
Peso atómico, =907,324 (Rose), y 891,62 (Mosander); fórmu-			

la, = TiO^3 ó Ti . Se le ha considerado como una combinación de ácido titánico con el ácido titanoso; pero si se atiende por una parte á la facilidad con que se combina con los ácidos, y por otra á la analogía que tiene con otros muchos metales que forman un óxido que posee esta composición, parece se demuestra que el óxido titánico es un grado particular de oxidación.

3.º *Acido titánico.*

Se encuentra en la naturaleza cristalizado, y los mineralogistas le conocen con el nombre de *rutilo*. Estos cristales son unos prismas rectos de cuatro planos, estriados, de color pardo amarillento, rara vez rojo sanguíneo y sumamente lustrosos; contienen por lo comun una corta cantidad de titanatos ferroso y manganeso, á los que probablemente deben su color: á veces contienen tambien indicios de óxido estánnico. Su peso específico es 4,2; rayan el vidrio, pero son mas blandos que el cuarzo.

Para extraer el ácido titánico puro del rutilo, se procede del modo siguiente: se pulveriza finamente el rutilo, se separa por dilucion y decantación el polvo mas atenuado, se le mezcla con 3 partes de carbonato potásico, se funde la materia en un crisol de platino y se la lixivía despues con agua, que disuelve el exceso de álcali, y deja el sobretitanato potásico. Se filtra el liquido, y se lava el residuo; cuando se nota que las aguas de loción principian á pasar turbias, se saca del filtro el sobretitanato, y se le disuelve en el ácido clorohídrico concentrado. Se diluye despues la disolución en agua, y se hace pasar una corriente de gas sulfido hidrico hasta que haya un exceso, por cuyo medio se precipita por lo comun sulfuro estánnico que se separa por la filtración. Hecho esto, se introduce el liquido en un frasco, se le precipita por el amoniaco

caústico y se tapa el frasco. Se le puede tambien precipitar por una mezcla de amoniaco y de sulfhidrato amónico, en cuyo caso el sulfhidrato disuelve el estaño que pudiera todavía contener. El precipitado es negro y consiste en una mezcla de ácido titánico y de sulfuros de hierro y de manganeso. Cuando está bien sedimentado, se separa por medio de un sifon el líquido claro, el cual debe contener un exceso tal de sulfhidrato amónico que se reconozca por el olfato. En el caso contrario, es preciso añadir mas reactivo, agitar bien el líquido y dejarle que se sedimente. Se trata el precipitado que queda en el frasco por una corta cantidad de una disolucion acuosa saturada de ácido sulfuroso, que se apodera de los sulfuros metálicos sin disolver la menor porcion de ácido titánico. Para asegurarnos de que en el líquido no existe hierro ni manganeso, es necesario que contenga un exceso de ácido sulfuroso. El ácido titánico que se obtiene se vierte despues sobre un filtro, se le lava y deseca. Este método por el que se prepara con facilidad el ácido titánico exento de hierro, es el mismo que se usa para la zircona, y ha sido propuesto en los dos casos por Berthier. El ácido titánico purificado por este medio es blanco, y conserva este color despues de cristalizado, si bien mientras está caliente le tiene amarillo de limon.

H. Rose ha dado el método siguiente para estraer el ácido titánico del titano ferroso, que es el mineral mas abundante de este metal: se tritura este mineral y se le lava con mucha agua á fin de obtener un polvo muy fino; se mezcla exactamente este polvo con azufre, y se calienta la materia poco á poco, hasta el rojo, en un crisol tapado. Se forma á espensas del óxido ferroso, ácido sulfuroso que se desprende y sulfuro de hierro que se separa fácilmente por medio del ácido clorohídrico. Se lava bien el ácido titánico que queda por residuo, se le deseca y enrojece fuertemente en medio de una corriente de gas sulfido hidrico; por cuyo medio todo el óxido ferroso que aún pudiera contener se trasforma en sulfuro, del que se le puede privar completamente digeriéndole con ácido clorohídrico; en cuyo caso queda el ácido titánico puro.

Quando el ácido titánico se halla disuelto se le puede separar del hierro por medio del ácido tártrico y el sulfhidrato amónico, segun el procedimiento que espusimos al tratar de la *Zircona* (tom. III, pág. 182).

Laugier prescribe disolver en el ácido clorohídrico la masa que se obtiene fundiendo el rutilo con la potasa, y precipitar el ácido titánico por el ácido oxálico ó el oxalato amónico. Pero el ácido titánico que resulta contiene siempre un poco de hierro, y si se le enrojece, tiene despues de frio un color amarillento.

El ácido titánico preparado segun acabamos de decir, es un polvo blanco, insípido é infusible, que toma un hermoso color amarillo cuando se le espona á la accion del fuego, y le pierde por el enfriamiento. Puesto en contacto con la tintura de tornasol, enrojece la porcion de líquido que absorbe, aun cuando se le haya calentado hasta el rojo. Pero despues de calcinado es insoluble por la via húmeda, y constituye una modificacion particular, que parece tiene por radical $Ti\beta$. Ya he dicho que el ácido titánico, segun podemos deducir de las formas heterogéneas que presentan sus minerales, constituye dos modificaciones isoméricas, segun sus propiedades químicas, que designaremos por *a* y *b*.

El ácido titánico se estrae del ácido purificado y calcinado por los métodos siguientes:

1.º Mezclando el ácido calcinado con carbon y calentando el todo en medio de una corriente de gas cloro seco, se produce gas óxido carbónico y clorido titánico líquido, cuya disolucion acuosa da un precipitado de ácido titánico por medio de un álcali.

2.º Tratando el ácido titánico calcinado por el ácido sulfúrico concentrado, y calentando la mezcla suavemente á la llama de una lámpara de alcohol, hasta que se desprenda el ácido sulfúrico escudente. La sal que resulta, despues de fria, se disuelve en el agua.

3.º Fundiendo en un crisol de platino ácido titánico con doble cantidad de una mezcla formada de átomos iguales de carbonato potásico y de carbonato sódico, hasta tanto que no se desprenda ácido carbónico. Se pulveriza la sal despues de enfriada y se la disuelve á la temperatura ordinaria en el ácido clorohídrico.

El amoniaco precipita el ácido titánico de sus disoluciones en los ácidos en estado de hidrato. Es blanco, gelatinoso, y muy soluble en los ácidos; se disuelve tambien, aunque en corta cantidad, en los carbonatos alcalinos. Para que el ácido titánico se disuelva completamente en la disolucion de los carbonatos alcalinos, es preciso verter gota á gota la de la sal titánica sobre la segunda, teniendo siempre cuidado de no añadir nueva porcion de la sal

titánica hasta tanto que el precipitado se haya redissuelto. Cuando hace algun tiempo que se ha precipitado el ácido, pierde gran parte de su solubilidad. Se precipita de su disolucion en el carbonato amónico hirviéndola por algun tiempo. Cuando se le quiere obtener de su disolucion en el carbonato potásico ó sódico, se necesita añadir sal amoniaco á el líquido, y hervirle despues.

Se obtiene ácido *β*titánico calcinando el compuesto anterior. Cuando se espone el ácido *α*titánico hidratado á un calor suave pierde su agua; pero si se eleva la temperatura, experimenta una especie de ignicion, y se convierte en ácido *β*titánico, estado en el que se halla todo el ácido titánico cuando se le calcina el que se halla libre de combinacion.

Todavía se ignora si entre estos dos compuestos hay otra modificacion isómerica, que se produce cuando se hierve por algun tiempo el ácido *α*titánico disuelto en los ácidos, ó no es mas que ácido *β*titánico formado por la via húmeda; en este caso el precipitado debe ser ácido *β*titánico hidratado.

Si se hierve por bastante tiempo una disolucion diluida de cloruro titánico ó de sulfato de ácido titánico, el ácido se precipita completamente afectando la modificacion indicada, y entonces es totalmente insoluble en los ácidos acuosos. Cuando se mezcla el ácido titánico con un álcali, se les enrojece, se lixivia la masa con agua, para disolver el álcali que arrastra muy poco ácido, y se hierve con el ácido clorohídrico el polvo blanco que resulta, el ácido titánico que queda se encuentra tambien en esta segunda modificacion. En este estado se distingue en que, cuando se le trata de lavar sobre un filtro, pasa el líquido claro mientras que contiene una sal en disolucion; pero si se añade despues agua pura al filtro, el ácido titánico forma un líquido parecido á una emulsion, que atraviesa el papel, y concluye por no quedar nada sobre el filtro. En este caso se lava el ácido con una disolucion diluida de sal amoniaco, de la que se le priva despues por la calcinacion. El ácido titánico se halla tambien bajo las dos modificaciones, en los compuestos que existen en el reino mineral; pues hay unos que se disuelven en el ácido clorohídrico sin dejar residuo, ínterin que otros se descomponen completamente, y queda el ácido titánico sin disolver.

Volveremos ahora á ocuparnos del ácido titánico natural; así

como tambien de los diferentes estados que afecta, los cuales han sido examinados cuidadosamente por H. Rose. Este químico no ha hallado mas que titano y oxígeno, con indicios de óxido de hierro y de manganeso.

El *rutilo* se presenta en prismas rectos cuadrangulares de color rojo muy oscuro y transparentes, cuyo peso específico está representado por 4,255.

La *brookita* forma unos prismas romboidales rectos y transparentes; unas veces de color amarillo anaranjado, y otras de color de castaña; su peso específico es de 4,167.

La *anatasa* cristaliza en octaedros cuadrados, cuyas facetas tienen lustre metálico gris; es transparente en los bordes delgados y presenta unas veces un color amarillo oscuro, y otras azul de añil. Su peso específico es menor que el de los minerales anteriores, y se representa por 3,82 á 3,912.

El mayor ó menor peso específico denota en este caso una diferencia de forma cristalina. Rose ha demostrado que el peso específico del ácido titánico privado de su agua, al calor rojo naciente, solo es de 3,791. Sometido despues por algun tiempo á un calor mas fuerte, este mismo ácido adquiere, sin disminuir nada de peso, una densidad de 3,959, que se aproxima mucho á la de la anatasa. Calentado en seguida hasta el rojo blanco, llegó á adquirir el peso específico de la brookita=4,158. Los cristales de anatasa, calentados hasta el rojo blanco, tuvieron el mismo aumento de peso específico, sin haber experimentado cambio alguno, ni en su peso absoluto ni en su forma. Finalmente el ácido titánico que se espuso á una temperatura elevada y sostenida en un horno de porcelana, se aglomeró, tenia un color pardo como el rutilo y el peso específico del mismo; esto es, 4,229. Sin embargo, Rose observó que estos cambios en el peso específico los puede experimentar tambien á una temperatura mas baja, pero sostenida por mucho tiempo. Observó ademas, que los cambios de color no tienen lugar sino con el ácido titánico, que se obtiene precipitando el clorido titánico por el amoniaco, y de ninguna manera con el que se separa hirviendo una disolucion de sulfato titánico, y que ha sido calcinado despues en una atmósfera de carbonato amónico para privarle de las últimas porciones de ácido sulfúrico. El ácido titánico obtenido por este último procedimiento llegó á adquirir,

haciéndole experimentar una calcinación prolongada, un peso específico de 4,22. Pudiera creerse que el color azul del rutilo y del ácido calcinado en un horno de porcelana, fuese debido á una pequeña cantidad de titanato de óxido titánico; pero Rose ensayó, calcinándole fuertemente en una atmósfera de oxígeno, restablecer el color blanco en el ácido que se había vuelto pardo, pero este cambio no se efectuó. Estas modificaciones trimorfas parece pertenecen todas al ácido titánico.

El ácido titánico ha sido confundido en algunas análisis minerales con la zircona, y efectivamente tiene mucha analogía con ella. Sin embargo se diferencia por la propiedad que tiene el ácido titánico de producir con el borax y el fosfato amónico-sódico, á la llama exterior del soplete, un vidrio amarillo ó incoloro, que espuesto á un buen fuego de reducción, toma un color purpúreo oscuro, que cambia, según la cantidad de óxido que se forma, en pardo negruzco oscuro, ó enteramente negro. Cuando todo el ácido no se reduce á óxido, el glóbulo de vidrio tiene algunas veces un color azul de esmalte mas ó menos claro. Aunque según esto, no es difícil decidir cuál de los dos cuerpos es, cuando se hace el experimento con solo uno de ellos, es imposible, sin embargo, separar y determinar con exactitud sus cantidades respectivas cuando se hallan reunidos, tal como en el titanato zircónico nativo. Efectivamente, ambos se disuelven igualmente en el carbonato potásico. El sulfato potásico precipita las disoluciones de las sales de zircona, efecto que no se produce con las de ácido titánico, especialmente cuando contienen un exceso de ácido; pero si se vierte una disolución de sulfato potásico en otra que contenga estos dos cuerpos, se precipita titanato de zircona. El sulfato zircónico no se precipita á la temperatura de la ebullición, en tanto que el sulfato de ácido titánico lo hace cuando la disolución se halla suficientemente diluida; pero si están mezcladas ambas disoluciones, por la ebullición no se obtiene precipitado, ó este es muy escaso. El cianuro ferroso-potásico, que produce un precipitado pardo con el ácido titánico, no precipita las disoluciones de las sales de zircona, ni la mezcla de las disoluciones de estos dos cuerpos; la de la sal zircónica redissuelve el cianuro ferroso-titánico precipitado de antemano; y el líquido toma un color pardo. Hirviendo este líquido, se desprende ácido cianhídrico y se precipitan ambos cuerpos. La infusión de agallas los precipita jun-

lamente. Según esto, es de desear que se descubra un método para separarlos cuantitativamente.

El ácido titánico está formado de:

	Segun H. Rose.	Segun Mosander.	
	<u>En cien partes.</u>	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>

Titano	60,29.	59,622	1
Oxigeno.	39,71.	40,338	2

Peso atómico, = 503,662 (Rose); 495,81; (Mösander); fórmula =

TiO² ó Ti. Su capacidad de saturacion es la mitad del oxigeno que contiene.

El ácido titánico tiene la propiedad que poseen por lo regular los ácidos débiles, de combinarse con los ácidos fuertes, sirviéndoles de base, dando origen de este modo a una clase particular de oxisales, que podemos denominar *sales titánicas*. Sin embargo, se combina con pocos ácidos en una proporcion tan considerable como los óxidos electropositivos, y es raro el que forme con los ácidos, compuestos correspondientes á las sales neutras.

El ácido titánico se usa para pintar de amarillo sobre la porcelana.

Sulfuro titánico.

Esta combinacion ha sido descubierta por H. Rose, que la ha obtenido haciendo pasar el vapor del sulfido carbonico por el ácido titánico, colocado en un tubo de porcelana y calentado hasta el rojo blanco. La operacion queda descrita en la pág. 371 en el artículo *Sulfuro tantálico*. Para que se forme esta combinacion es preciso que la temperatura sea muy elevada y sostenida. El sulfuro que resulta, se presenta bajo la forma de una masa agrumada de color verde, que por el menor frotamiento adquiere lustre metálico y un color amarillo oscuro, la cual, como se halla tan atenuada; tizna la piel del mismo modo que el polvo de talco, y forma una capa de aspecto metálico. Cuando se le calienta en contacto con el aire se tuesta con facilidad, y se convierte en ácido titánico. Los ácidos le disuelven con mucha dificultad. El ácido clorohidrico produce gas sulfido hidrico. Cuando se le hierve con agua régia, el azufre se oxida y queda intacta la mayor parte del ácido titánico que se ha formado; operando en frio se disuelve una parte considerable del ácido. La potasa cáustica le descompone y se forma

sobretitanato potásico insoluble, y sulfato potásico. Es insoluble en los sulfhidratos alcalinos, por cuya razon no se le puede obtener por la via húmeda precipitándole por el gas sulfido hídrico. Cuando se funde el ácido titánico con el azufre y el carbonato potásico, solo se obtiene esta combinacion á la temperatura del rojo blanco, y aun así, como ya hemos dicho, se halla mezclada con titanato de óxido titánico. Si se espone la mezcla á la temperatura que se produce por medio del soplete de gas oxígeno é hidrógeno, se obtiene, segun Berthier, una cantidad considerable de sulfuro titánico en laminitas brillantes de color amarillo de oro, que se pueden separar del resto de la masa por medio de la dilucion, despues que se ha disuelto la sal en el agua.

Aunque la composicion del sulfido titánico sea análoga á la del ácido titánico, no tiene aquel, segun parece, la propiedad de unirse á las sulfobases; por lo menos esta union no há lugar con el sulfido modificado, como lo está su radical despues que ha experimentado la temperatura elevada que es necesaria para su formacion. Se ignora hasta el presente si se le puede obtener combinado con el sulfuro de potasio fundiendo $Ti\alpha$ á un calor suave con el trisulfuro de potasio.

El sulfido titánico está constituido por :

	Segun H. Rose.	Segun Mosander.	
	<u>En cien partes.</u>	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>

Titano . . .	43,01 . . .	42,371 . . .	1
Azufre . . .	56,99 . . .	57,629 . . .	2

Peso atómico, =705,992 (Rose), =698,14 (Mosander); fórmula,



Fosfuro de titanio.

Se obtiene, segun Chenevix, fundiendo á el calor rojo blanco intenso el fosfato titánico mezclado con polvo de carbon. El compuesto tiene aspecto metálico, y es blanco, quebradizo y de textura granujienta.

Las combinaciones que forma el titanio con los *cuerpos halógenos* serán descritas al tratar de las sales de este metal.—El titanio solo forma aleaciones con un corto número de metales, los cuales no han sido examinadas.

INDICE

de las materias contenidas en este tomo.

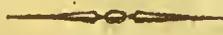
	<i>Páginas.</i>
DE LOS METALES.	5
COMBINACIONES DE LOS METALES CON EL OXÍGENO.	13
— — CON EL HIDRÓGENO.	26
— — CON EL NITRÓGENO.	27
— — CON EL AZUFRE.	28
— — CON LOS CUERPOS HALÓGENOS.	34
— — CON EL FÓSFORO.	id.
— — CON EL CARBÓNO.	36
— — CON EL BORO.	37
— — CON EL SILICIO.	38
— — ENTRE SÍ.	39
ESTADO DE LOS METALES EN LA NATURALEZA, MEDIOS DE SEPARARLOS DE SUS MINERALES, Y DE APRECIAR SU RIQUEZA.	42

Primera division.

METALES ELECTROPOSITIVOS, CUYOS ÓXIDOS FORMAN LOS ÁLCALIS Y LAS TIERRAS.	45
I. DEL POTASIO.	48
SUBÓXIDO DE POTASIO.	59
ÓXIDO POTÁSICO (<i>potasa</i>).	60

SOBREÓXIDO DE POTASIO.	70
NITRURO Y AMIDURO POTÁSICOS.	71
SULFUROS DE POTASIO.	73
<i>Monosulfuro potásico.</i>	id.
<i>Bisulfuro potásico.</i>	75
<i>Trisulfuro potásico.</i>	76
<i>Cuadrisulfuro potásico.</i>	77
<i>Quintisulfuro potásico.</i>	id.
FOSFURO DE POTASIO.	82
CARBURO DE POTASIO.	83
BORURO DE POTASIO.	84
SILICIURO DE POTASIO.	id.
ALEACIONES DE POTASIO.	id.
II. DEL SODIO.	85
SUBÓXIDO DE SODIO.	87
ÓXIDO SÓDICO (<i>sosa</i>).	id.
SOBREÓXIDO DE SODIO.	90
NITRURO SÓDICO.	id.
AMIDURO SÓDICO.	id.
SULFUROS DE SODIO.	91
<i>Monosulfuro sódico.</i>	id.
<i>Bisulfuro sódico.</i>	92
<i>Trisulfuro sódico.</i>	id.
<i>Cuadrisulfuro sódico.</i>	id.
<i>Persulfuro sódico.</i>	id.
ALEACIONES DE SODIO.	id.
III. DEL LITIO.	93
ÓXIDO DE LITIO (<i>litina</i>).	id.
SULFURO LITICO.	95
IV. AMONIO, AMONIACO Y AMIDA.	96
IMIDA.	id.
AMIDA.	id.
AMONIACO.	97
AMONIO.	102
<i>Oxido de amonio.</i>	106
SULFUROS DE AMONIO.	116
<i>Monosulfuro de amonio.</i>	id.
<i>Bisulfuro de amonio.</i>	117
<i>Trisulfuro de amonio.</i>	118
<i>Cuadrisulfuro de amonio.</i>	id.
<i>Quintisulfuro de amonio.</i>	id.
<i>Septisulfuro de amonio.</i>	119
DEL AMONIO Y ÓXIDO DE AMONIO COMBINADO CON LAS CÓPULAS.	121
<i>Oxido úrico amoniacal ó uréa.</i>	122
V. DEL BARIO.	126
ÓXIDO BÁRICO (<i>barita</i>).	127
SOBREÓXIDO DE BARIO.	132
SULFUROS DE BARIO.	133
GRADOS MAYORES DE SULFURACION DEL BARIO.	137

	FOSFURO DE BARIO.	138
VI. DEL ESTRONCIO.		139
	ÓXIDO ESTRONCICO (<i>estronciana</i>).	id.
	SOBREÓXIDO DE ESTRONCIO.	141
	SULFUROS DE ESTRONCIO.	id.
	GRADOS MAYORES DE SULFURACION DEL ESTRONCIO.	142
VII. DEL CALCIO.		id.
	ÓXIDO CÁLCICO (<i>cal</i>).	id.
	SOBREÓXIDO DE CALCIO.	147
	SULFUROS DE CALCIO.	id.
	<i>Monosulfuro calcico</i>	id.
	<i>Bisulfuro calcico</i>	148
	<i>Quintisulfuro calcico</i>	149
	<i>Oxisulfuro calcico</i>	id.
	FOSFURO DE CALCIO.	150
	CARBURO DE CALCIO.	id.
VIII. DEL MAGNESIO		151
	ÓXIDO MAGNÉSICO (<i>magnesia</i>).	152
	SULFURO DE MAGNESIO.	154
IX. DEL ALUMINIO.		155
	ÓXIDO ALUMÍNICO (<i>alumina</i>).	158
	SULFURO ALUMÍNICO.	164
	FOSFURO ALUMÍNICO.	id.
X. DEL GLUCINIO.		165
	ÓXIDO GLUCÍNICO (<i>glucina</i>).	166
	SULFURO GLUCÍNICO	169
	FOSFURO GLUCÍNICO.	170
XI. DEL ITRIO.		id.
	ÓXIDO ÍTRICO (<i>itria</i>).	id.
XII. DEL ZIRCONIO.		177
	ÓXIDO ZIRCÓNICO (<i>zircona</i>).	180
	SULFURO ZIRCÓNICO.	185
	CARBURO ZIRCÓNICO.	186
XII. DEL TORINIO.		id.
	ÓXIDO TORÍNICO (<i>torina</i>).	187
	SULFURO TORÍNICO.	190
	FOSFURO TORÍNICO.	id.



Segunda division.

	METALES ELECTRONEGATIVOS QUE FORMAN DE PREFERENCIA ÁCIDOS.	191
I. DEL SELENIO.		id.
	ÓXIDO SELÉNICO.	199

ÁCIDO SELENIOSO.	199
— SELÉNICO.	203
— SELENIHÍDRICO.	206
SULFUROS DE SELENIO.	209
<i>Sulfido selenioso.</i>	210
— <i>selénico.</i>	211
SELENIUROS DE FOSFORO.	id.
CLORUROS DE SELENIO.	212
<i>Cloruro selenioso.</i>	id.
— <i>selénico.</i>	214
BROMURO DE SELENIO	215
IODURO DE SELENIO.	id.
FLUORURO DE SELENIO.	id.
SELENIDO CARBÓNICO	id.
SELENIUROS METÁLICOS.	216
<i>Seleniueros de potasio.</i>	217
<i>Seleniuero de amonio.</i>	219
— <i>de bario.</i>	220
<i>Seleniueros de calcio.</i>	id.
<i>Seleniuero aluminico.</i>	221
— <i>glucínico.</i>	id.
COMBINACIONES DEL SELENIO CON LOS CUERPOS GRASOS.	222
II. DEL TELURO.	223
ÁCIDO TELUROSO Ú ÓXIDO DE TELURO.	232
<i>Acido ateluroso.</i>	234
— <i>bteluroso.</i>	235
ÁCIDO TELÚRICO.	236
<i>Acido atelúrico.</i>	239
— <i>btelúrico.</i>	id.
ÁCIDO TELURHÍDRICO	240
SULFUROS DE TELURO.	241
<i>Sulfido teluroso.</i>	id.
— <i>telúrico</i>	242
SELURIBASES Y TELÚRIDOS	243
<i>Telururo potásico.</i>	id.
— <i>aluminico.</i>	244
— <i>glucínico.</i>	id.
<i>Seleniuero telúrico.</i>	id.
III. DEL ARSENIICO.	246
SUBÓXIDO ARSÉNICO.	248
ÁCIDO ARSENIOSO.	254
— ARSÉNICO.	255
ARSENIUROS DE HIDRÓGENO.	id.
<i>Arseniuero de hidrógeno sólido.</i>	259
— <i>trihídrico.</i>	261
SULFUROS DE ARSÉNICO.	262
<i>Sulfuro negro de arsénico.</i>	id.
<i>Sulfido hipoarsenioso (rejalgar).</i>	264
— <i>arsenioso (orpimente).</i>	id.

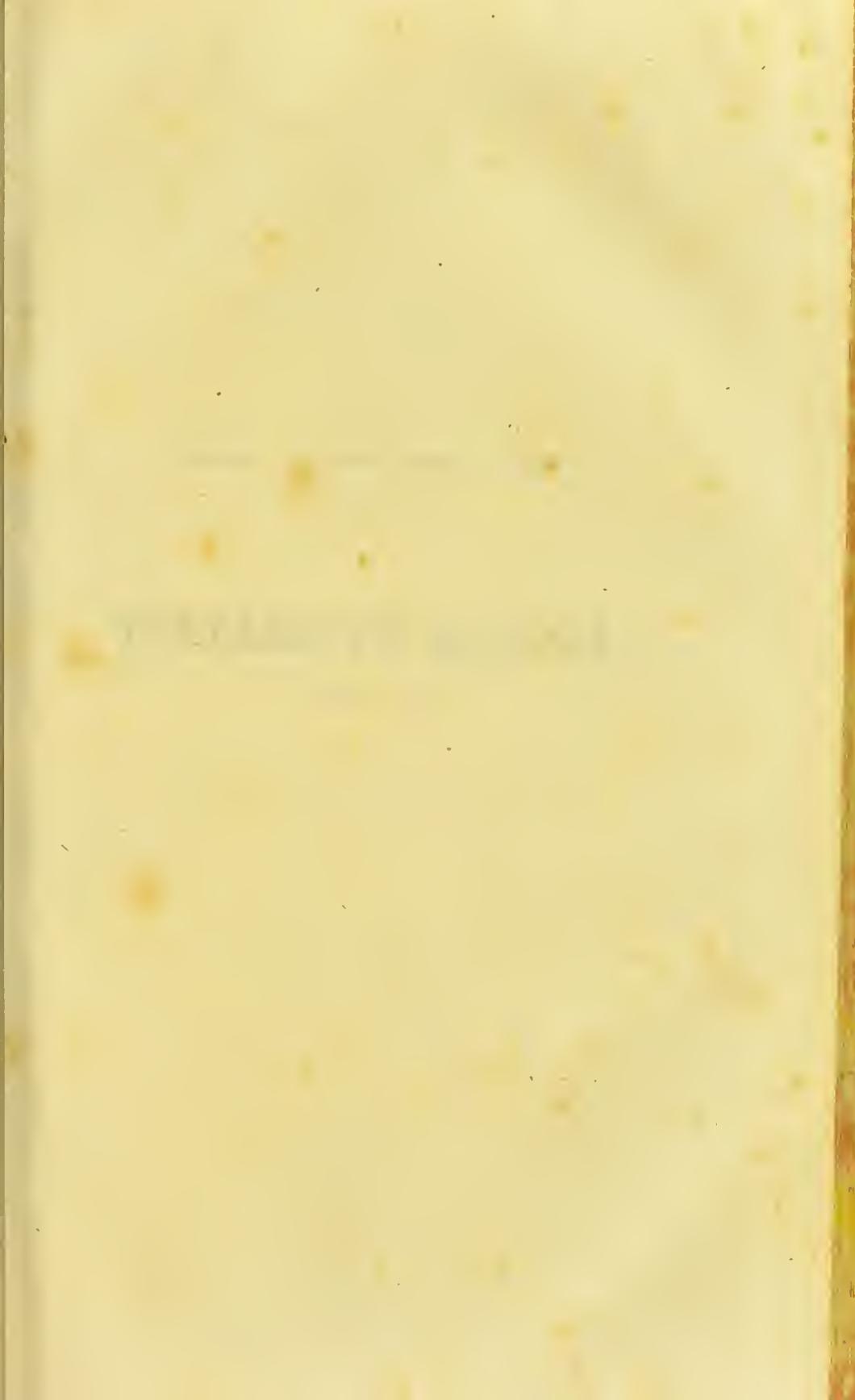
<i>Sulfido arsénico.</i>	265
<i>Persulfuro de arsénico.</i>	266
FOSFURO DE ARSÉNICO.	267
CLORURO DE ARSÉNICO.	id.
CLORIDO ARSENIOSO.	id.
BROMIDO ARSENIOSO.	268
IODIDO ARSENIOSO.	269
FLUORIDO ARSENIOSO.	270
SELENIURO DE ARSÉNICO	271
ARSENIUROS METÁLICOS.	id.
<i>Arseniuros de potasio y de sodio.</i>	id.
<i>Arseniuro de aluminio.</i>	273
— <i>de glucinio.</i>	id.
IV. DEL ANTIMONIO.	id.
SUBÓXIDO DE ANTIMONIO.	281
ÓXIDO ANTIMÓNICO Ó ÁCIDO ANTIMONIOSO.	id.
ÁCIDO ANTIMÓNICO	285
ANTIMONIATO DE ÓXIDO ANTIMÓNICO	287
ANTIMONIURO HÍDRICO.	288
SULFUROS DE ANTIMONIO.	290
<i>Sulfuro de antimonio ó sulfido antimonioso.</i>	292
<i>Kermes mineral.</i>	296
<i>Oxisulfuro antimónico.</i>	299
<i>Sulfido antimónico.</i>	301
FOSFURO DE ANTIMONIO.	303
SELENIURO ANTIMÓNICO.	id.
ARSENIURO ANTIMÓNICO.	304
ANTIMONIURO POTÁSICO.	id.
V. DEL CROMO.	306
ÓXIDO CRÓMICO.	308
ÁCIDO CRÓMICO.	313
CROMATO DE ÓXIDO CRÓMICO.	319
NITRURO DE CROMO.	321
SULFUROS DE CROMO.	322
<i>Sulfuro crómico.</i>	id.
FOSFURO DE CROMO.	324
VI. DEL VANADIO.	326
SUBÓXIDO DE VANADIO.	330
ÓXIDO VANÁDICO.	331
ÁCIDO VANÁDICO.	332
ÓXIDOS INTERMEDIOS DE VANADIO.	334
a. <i>Oxido purpúreo.</i>	id.
b. <i>Vanadato vanádico.</i>	335
c. <i>Bivanadato vanádico.</i>	336
d. <i>Sobrevanadato vanádico.</i>	id.
SULFUROS DE VANADIO.	id.
<i>Sulfido vanadoso.</i>	id.
— <i>vanádico.</i>	337
FOSFURO DE VANADIO.	338
ALEACIONES DE VANADIO.	id.
VII. DEL MOLIBDENO.	339

ÓXIDO MOLIBDOSO.	341
— MOLÍBDICO.	343
ÁCIDO MOLÍBDICO.	346
MOLIBDATOS DE ÓXIDO MOLÍBDICO.	348
SULFUROS DE MOLIBDENO.	350
<i>Bisulfuro molibdico.</i>	id.
<i>Sulfido molibdico.</i>	351
<i>Persulfido molibdico.</i>	352
VIII. DEL TUNGSTENO.	353
ÓXIDO TÚNGSTICO.	354
ÁCIDO TÚNGSTICO.	357
TUNGSTATO TÚNGSTICO.	360
SULFUROS DE TUNGSTENO.	361
<i>Sulfuro tungstico.</i>	id.
<i>Sulfido tungstico.</i>	id.
IX. DEL TÁNTALO.	363
ÁCIDO TANTALOSO Ú ÓXIDO TANTÁLICO.	366
— TANTÁLICO.	367
<i>Acido atantálico.</i>	id.
— <i>btantálico.</i>	368
TANTALATO DE ÓXIDO TANTÁLICO.	370
SULFURO DE TÁNTALO.	371
CLORUROS DE TÁNTALO.	373
<i>Clorido atantálico.</i>	id.
— <i>btantálico.</i>	374
FLUORURO TANTÁLICO.	375
ALEACIONES DE TÁNTALO.	376
X. DEL TITANO.	id.
ÓXIDO TITANOSO.	379
— TITÁNICO.	380
ÁCIDO TITÁNICO.	382
<i>Acido atitánico.</i>	384
— <i>btitánico.</i>	385
SULFURO TITÁNICO.	388
FOSFURO DE TITANO.	386

FIN DEL ÍNDICE.

ERRATAS DEL TOMO TERCERO.

PÁGS.	LIN.	DICE	LEASE.
		<u>1</u>	<u>1</u>
6	24	10000	100000
7	32	y veinte veces	y veinte y una veces
28	11	amónico	amoniaco
34	5	gas hidrógeno	vapor acuoso
35	13	fosforo metálico	fosfuro metálico
41	8	de 168, y +	de + 168, y
50	12	de	del
id.	14	en el	á el
61	24	8,3,05	83,05
		1,7,95	17,95
67	20	\dot{H}	\dot{H}
73	17	de	en
86	27	A + 0°	A + 50°
88	12	esto	es lo
92	15	\dot{H}^5	\dot{H}^5
94	10	en él	de él
102	3	líquido	á el líquido
106	27	NH	NH^4
107	7	4,77	47,7
130	27	á la barita	á el bario y forma barita
140	22	se ejecuta	si se egecuta
154	25	del	el
183	28	sulfato ferroso	sulfito ferroso
199	11	ennegrecer	enrojecer
256	17	á semejante químico á este resultado	á este químico á semejante resultado
288	23	47,616	47,516
294	6	976	9,76
314	32	contiene	contienen
340	1	aleada.	aleada:





Tesoro de las Ciencias Médicas.

TRATADO DE QUIMICA.

THE END OF THE WORLD

TRATADO DE QUIMICA
MINERAL, VEGETAL Y ANIMAL,

POR

J. J. BERZELIUS,

segunda edición francesa, traducida con el consentimiento del autor,

POR MM. ESSLINGER Y HOEFER,

de la quinta edición que publica M. Berzelius en Dresde y en Leipzig.

Y vertida del francés al castellano

POR LOS DOCTORES

DON RAFAEL SAEZ Y PALACIOS,

Farmacéutico mayor de los Hospitales generales, y Regente agregado de la facultad de Farmacia de la Universidad de Madrid.

Y

DON CARLOS FERRARI Y SCARDINI,

Segundo farmacéutico de dichos Hospitales.

TOMO CUARTO.

MADRID.

Imprenta y Librería de D. I. Boix, editor, calle de Carretas, número 27.

1847.

LIBRO NO. 1000
LIBRO DE VENTA Y ALMACEN

Esta obra es propiedad de la
casa de DON IGNACIO BOIX,
Editor, en Madrid.

TRATADO DE QUIMICA.

TERCERA DIVISION.

METALES QUE CONSTITUYEN PRINCIPALMENTE EL ELEMENTO
ELECTROPOSITIVO EN LAS COMBINACIONES SALINAS.

1.º DEL ORO.

(*Aurum.*)

EL oro existe en la naturaleza en pequeña cantidad, pero se halla en casi todos los países. Se le encuentra con mas abundancia en las regiones de América mas próximas al Ecuador, en la arena de muchos rios de Africa y en las inmediaciones del Oural, en el Asia. Siempre se halla en estado nativo; por lo comun contiene una cantidad variable de plata, y rara vez teluro. Se encuentra en las capas de arena movediza, de las que puede ser fácilmente arrasado por los rios que las atraviesan, y en roca viva. Algunas veces se encuentra en pequeña cantidad incrustado en la piritita; en cuyo caso no es raro el que esta se halle convertida de un modo mas ó menos completo en óxido férrico, por la influencia electronegativa del oro. Segun Gahn, apenas existe una piritita en la que no se puedan descubrir indicios de oro, si se las examina con la exactitud conveniente. En la América meridional y en los montes Ourals, en Siberia, es donde se obtiene en mayor cantidad y con menos dispendios. Ordinariamente se presenta en pepitas mas ó menos voluminosas, mezcladas con guijo, arena y tierra, ó en los rios adonde

ha sido arrastrado con la arena; sin embargo, alguna vez se le halla en pepitas grandes. Bajo este respecto es notable la mina de arenas auríferas de Zarewo-Alexandrofsk, al pié del Oural, en la que se han encontrado pedazos de oro de muchas libras. En 1836 se halló una pepita que pesaba 28,255 libras, y en 1842, otra que pesó $82\frac{73}{100}$ libras suecas, que equivalen á 78,299 libras españolas. Las principales minas de oro de Europa son las de Hungría.

Después de privar á el oro de las materias extrañas por el lavado y la suspension, se emplea el mercurio para separarle de la ganga; se hace pasar el exceso de este por una piel delgada y se somete el residuo á la destilacion: el mercurio se volatiliza y queda el oro combinado por lo comun con cierta cantidad de plata. Veamos cómo se procede para reconocer la riqueza de las minas de oro: se disuelve el oro en el agua régia, se separa el exceso de ácido por medio de la evaporacion y se vierte en el líquido una disolucion de sulfato ferroso que precipita el oro; se echa el precipitado sobre un filtro, que debe haberse pesado previamente, se le lava y deseca. Para ensayar el sulfuro de hierro aurífero, se le pulveriza y trata por el ácido nítrico fumante, que no disuelve el oro ni el azufre. Se separa después este último esponiendo el residuo al fuego, en un crisol de porcelana y aun en un vidrio de reloj, en cuyo caso se volatiliza. Este ensayo es mas fácil de ejecutar cuando se tuesta el sulfuro de hierro hasta quemar todo el azufre, se pulveriza el residuo y se le lava con mucha agua para separar las materias ligeras; el oro queda, y se le puede privar hasta de las últimas porciones de óxido férrico por medio del ácido clorohídrico, que disuelve este óxido. Según Boussingault, se puede hacer por este medio el ensayo sobre cincuenta granos, y lavar la pirita tostada y pulverizada en un tubo de vidrio un poco ancho y cerrado por un extremo.

Se purifica el oro, que se encuentra ordinariamente en el comercio, disolviéndole en el agua régia y vertiendo en esta disolucion otra de sulfato ferroso; esta sal precipita el oro en estado metálico, y se convierte en sal férrica. La disolucion áurica debe contener el menor exceso posible de ácido nítrico; pero es preciso que le haya de ácido clorohídrico. Lo mejor es principiar por evaporar la disolucion áurica en baño de maría, hasta que no exhale vapores ácidos, y después de disolver la masa en agua, añadir ácido clorohídrico.

El oro se precipita cuando la disolucion está concentrada bajo la forma de un polvo pardo ó amarillo pardusco, que carece absolutamente de lustre metálico, pero le adquiere por la frotacion. Si la disolucion áurica está muy diluida, al añadir la sal ferrosa ofrece un color azul claro mirada por refraccion, y rojo amarillento opaco vista por reflexion. Al poco tiempo se precipita el oro bajo la forma de un polvo pardusco. La sal ferrosa precipita completamente el oro, y aun cuando la disolucion no contenga mas que

$\frac{1}{64000}$ de su peso de oro, el precipitado aparece visible al cabo

de una hora. Despues de decantar el líquido que sobrenada á el oro precipitado, se digiere este con ácido clorohídrico, se le lava y forma un boton fundiéndole con nitro y borax.

El color y las propiedades físicas del oro son generalmente conocidas. La accion del calor y del aire no alteran su lustre. En estado de pureza es mas maleable que ningun otro metal, y casi tan blando como el plomo; se endurece cuando se le forja, y si está aleado con otro metal, se hiende si se le continúa golpeando con el martillo; hé aquí la razon por qué es preciso enrojecerle de tiempo en tiempo para poderle reducir á láminas del grueso que se desea. Su ductilidad puede decirse que casi carece de límites; la hoja de oro mas delgada solo tiene 0,000051 de línea de espesor, y mirada al trasluz, es trasparente y tiene un color verde. Con 1,00150 grano de oro se puede formar un hilo de la longitud de 582,908 piés, el cual se puede reducir á hojas que no lleguen á 0,00051 de línea de espesor. Todavía es mayor su estension en los galones de oro. Si se cubre un cilindro de plata con $\frac{1}{48}$ de su peso de oro, se puede formar un hilo, del que 12,92 piés pesan 1,00150 granos, y en el que el oro hace $\frac{1}{86}$ de su volúmen. Reaumur cubrió 360 partes de plata con 1 de oro, y formó un hilo del que se necesitaron 12,92 piés, para componer 1,00150 grano. Se aplastó despues este hilo con el laminador hasta obtener una lámina del ancho de 0,2584 de línea, por cuyo medio se alargó á la vez una cuarta parte mas. Sin embargo, no pudo percibirse con el microscopio punto alguno en que la plata no estuviese cubierta; por lo tanto, la pelicula de oro era igual á 0,000148 de línea. A esta suma ductilidad del oro, se agrega tambien el ser muy tenaz; segun los ensayos de Sickingen, un hilo de oro de la longitud de 27,5629 pulgadas y del diámetro

de 0,31008 de línea, sostiene cerca de 17 libras y 14,898 onzas antes de romperse. El oro es menos fusible que la plata y el cobre; necesita para liquidarse una temperatura de $+1144^{\circ}$ del pirómetro de registro de Daniell, contados inmediatamente sobre el platino; cuya temperatura corregida según el coeficiente de dilatación del platino, equivale á $+1097^{\circ}$ del termómetro de aire. Durante la fusión aparece de color verde de mar, y se vuelve amarillo por el enfriamiento. Es poco volátil, tanto que se le puede tener fundido en nuestros hornos ordinarios sin que experimente pérdida de peso; pero cuando se le funde en el foco de un gran espejo ustorio, se volatiliza, y si se coloca sobre él, á algunas pulgadas de distancia, una lámina de plata, se cubre de una capa de oro, lo que es debido á los vapores que se desprenden. Cuando se enfria con lentitud una masa considerable de oro, la porción que se solidifica primero cristaliza en pirámides rebajadas de cuatro planos, que son mitades de octaedros regulares; y en general, el oro tiene tanta tendencia á cristalizar, que se le halla frecuentemente en la naturaleza bajo diferentes formas cristalinas, pertenecientes al sistema regular. El oro se contrae por el enfriamiento mas que ningun otro metal, así es que no se pueden construir con él objetos vaciados. Según Regnault, su calórico específico es 0,0324, y según Dulong y Petit, 0,0298. El peso específico del oro varía entre 19,4 y 19,65, según que se le ha batido mas ó menos. Cuando se le funde con borax baja su color, pero recobra el que le es propio si se le funde con nitro ó sal comun. El oro reducido por la via húmeda, varía en su aspecto según los diversos medios que se han empleado para precipitarle. Si se mezcla el clorido áurico con el cloruro ferroso á la temperatura ordinaria, el oro que se precipita se halla sumamente dividido, y tiene un color pardo oscuro. Se puede precipitar el oro por medio de una descarga eléctrica, bajo la forma de películas coherentes y lustrosas, y dorar un objeto. Si se trata una disolución de clorido áurico por el éter, el oro se deposita formando unos cristales microscópicos. Cuando se descompone completamente el clorido áurico por el hidrato potásico, y se digiere el precipitado que se forma estando todavía húmedo (compuesto de óxido áurico y clorido de oro) con una solución alcohólica de hidrato potásico, se observa que el oro se reduce y forma unas laminitas tan delgadas y brillantes, que permanecen en suspensión en el li-

quido ; si se le recoge sobre un filtro , y se le mezcla, antes de que se deseque, con un poco de goma, se puede usar en la pintura como materia colorante en los casos en que se desea aplicar una capa de oro. Cuando se trata una disolucion de clorido áurico por el ácido oxálico , el oro que se reduce forma unas veces una película brillante que se adhiere á las paredes del vaso como si fuese un espejo, y otras unas laminitas brillantes, que vistas con un buen lente presentan el aspecto de segmentos de octaedros , ó lo que es lo mismo de tablas de 3 y de 6 planos.

El peso atómico del oro es=1243,013, y se representa por el signo Au. En las combinaciones que forma entra generalmente por dos átomos. El átomo doble, =Au² ó Au, pesa 2486,026.

ÓXIDOS DE ORO.

El oro tiene menos afinidad para el oxígeno que ningun otro metal. Por sí solo , no se oxida á ninguna temperatura en contacto con el aire , pero cuando se halla combinado con otros cuerpos oxidados , puede oxidarse y aun vitrificarse. Se ha pretendido que se quema esponiéndole á una temperatura muy elevada, y que se convierte en óxido de color de púrpura ; por ejemplo , por medio de descargas eléctricas , ó cuando se le coloca á la llama del hidrógeno y el oxígeno. Mas esto solo es, en gran parte, una ilusion óptica , debida á que el oro se volatiliza á una temperatura sumamente elevada, y á que en el estado de estrema division en que se encuentra despues de condensado tiene un color purpúreo. En efecto , por una parte es muy poco probable que pueda combinarse con el oxígeno á la temperatura á que su óxido se reduce; y por otra, se obtiene este polvo purpúreo, bien sea cuando se volatilizan los hilos de oro por medio de la descarga eléctrica en el gas hidrógeno , ó bien cuando se precipita una disolucion muy diluida de oro por los cuerpos que tienen la propiedad de reducirle. Si en este caso hay oxidacion, no puede tener lugar sino durante el enfriamiento , cuando la masa hallándose muy dividida ofrece al aire muchos puntos de contacto.

Sin embargo , no es del todo inverosímil que el oro pueda formar un óxido de color de púrpura , si bien hasta el presente no se ha demostrado solo sí sabemos con certeza, que forma dos grados de oxidacion.

1.º *Oxido auroso.*

Se obtiene vertiendo en frio una disolucion de potasa cáustica sobre el cloruro auroso, por cuyo medio este se descompone, y se separa un polvo verde, que es el óxido auroso. Parte de este óxido queda disuelto en el líquido alcalino, pero al poco tiempo principia á descomponerse, y se forma óxido áurico y oro metálico: este último queda adherido á las paredes del vaso, y visto por transparencia aparece de color verde, absolutamente como cuando se mira una hoja de oro del mismo modo.

El óxido auroso está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Oro.	96,13.	2
Oxígeno	3,87.	1

Peso atómico, =2586,026; fórmula, =AuO ó Au. Hasta el presente no se conoce combinacion alguna de este óxido con los ácidos. Puesto en contacto con el ácido clorohídrico se descompone instantáneamente, de un modo semejante al que lo haria un sub-óxido, en clorido áurico y en oro metálico.

2º. *Oxido áurico.*

Se le puede denominar tambien, y quizá con mas razon, *ácido áurico*, á causa de que tiene suma tendencia á combinarse con las bases, interin que solo se une á un corto número de ácidos. Se puede preparar por diferentes métodos. El mejor consiste, segun Pelletier, en digerir una disolucion acuosa de cloruro áurico con un ligero exceso de magnesia; el óxido áurico forma con la magnesia un compuesto que se precipita, y queda en el líquido una corta cantidad en estado de aurato magnésico. Se lava bien el precipitado con agua, hasta que esta no se colore de amarillo cuando se la trata por el ácido clorohídrico, y despues se le digiere con ácido nítrico, que separa la magnesia, y algo de ácido áurico; pero queda la mayor parte de este sin disolver. Cuando se hace uso del ácido nítrico diluido, se obtiene un óxido de color amarillo rojizo claro, que es el *hidrato áurico*; al paso que, si el ácido es concentrado, el óxido que resulta es anhidro, y de color negro ó pardo

oscuro. En vez de la magnesia, se puede emplear tambien el óxido zíncico. Si se quiere precipitar el cloruro áurico por un álcali, es preciso poner menos cantidad de este que la que se necesita para saturar el cloro. Se obtiene por este medio, al cabo de algunas horas ó en menos tiempo, si la mezcla se ha hecho en caliente, un precipitado amarillo claro, que se consideraba antiguamente como submuriato áurico, del que se puede separar el cloruro de oro lavándole con agua hirviendo. Si se opera en caliente y con disoluciones concentradas, se obtiene el óxido anhidro de color oscuro. El óxido que ha sido precipitado por un álcali, retiene cierta porcion de este, del que es preciso privarle por medio del ácido nítrico. No debe desecarse el hidrato áurico al fuego; en este caso se forma una masa de color de castaña, que tiene la fractura vítrea. Si se le deseca á +100°, se contrae al momento, pierde su agua, se vuelve negro y se reduce en parte. En el primer caso se disuelve en el ácido clorohídrico sin dejar residuo, pero en el segundo queda oro por disolver. Cuando se conserva por bastante tiempo el óxido áurico, aun en la oscuridad, se cubre poco á poco de una película brillante de oro; efecto que se produce con rapidez cuando se espone el óxido á los rayos solares, ó tan solo á la luz difusa. Calentado hasta el rojo naciente, se descompone con produccion de oxígeno, y queda oro metálico.

El óxido áurico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Oro.	89,23	2
Oxígeno	10,77	3

Peso atómico, =2786,026; fórmula, =Au²O³ ó Äu.

Se ha estado por bastante tiempo en la incertidumbre respecto á la naturaleza química del óxido áurico; lo que se sabe de exacto acerca de esta combinacion es debido á los trabajos interesantes hechos por el jóven J. Pelletier. Este químico ha demostrado que el óxido áurico no tiene casi ninguna de las propiedades que caracterizan á las bases salificables, y que solo se disuelve en el ácido clorohídrico. La disolucion del óxido áurico en los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, lejos de parecerse á la combinacion de un ácido con una base, es mas bien análoga á las disoluciones de los ácidos metálicos en dichos ácidos, así es que el agua le precipita.

Sin embargo, segun Mitscherlich, el oro se disuelve en el ácido selénico, y forma un selenito áurico. Por el contrario, el óxido áurico posee en alto grado la propiedad de unirse á los álcalis, y de formar con ellos sales particulares, que apenas tienen color; el agua no le separa de estas combinaciones, pero todos los ácidos le precipitan; á escepcion del ácido clorohídrico. Pelletier ha demostrado que la disolucion alcalina de oro que se obtiene añadiendo un exceso de álcali á una disolucion de cloruro áurico, no es una subsal doble y que se puede formar el mismo compuesto sin la presencia del ácido clorohídrico. Para esto trató por la potasa cáustica el óxido áurico bien lavado, que se obtiene precipitando la sal áurica por un exceso de magnesia, y observó que el óxido se disolvió y formó con el álcali una combinacion incolora; la cual depositó óxido áurico por la evaporacion; tomó un color amarillo cuando se le trató por el ácido clorohídrico, á causa de que se formó cloruro áurico, y dió, por el ácido nítrico, un precipitado de hidrato áurico. Pelletier ha probado tambien que hirviendo el óxido áurico con una disolucion de cloruro potásico ó sódico, esta toma un color amarillo, adquiere la propiedad de reaccionar como los álcalis y contiene cloruro áurico y aurato potásico. Si se la diluye en una cantidad de agua suficiente para que el líquido aparezca incoloro y se añade ácido clorohídrico, recobra su color amarillo, en razon á que el aurato se descompone. Las tierras alcalinas producen los mismos fenómenos que los álcalis. Cuando se sobresatura una disolucion de oro con barita, se forma un precipitado de sobreaurato bórico, y en el líquido incoloro existe cloruro y aurato bóricos. Si se somete este líquido á la evaporacion, la barita se convierte en carbonato, que se precipita mezclado con el óxido áurico, constituyendo un polvo violado. Por lo demas, los conocimientos que poseemos hasta el presente respecto á estos auratos son muy escasos, y tan solo sabemos que existen.

La diferencia tan considerable que se nota entre las proporciones de oxígeno de los óxidos auroso y áurico, hace sospechar la existencia de un grado intermedio de oxidacion; pero hasta el dia ha sido imposible prepararle, ó por lo menos obtenerle aislado. Cuando cae una gota de la disolucion áurica sobre la piel ó las uñas, produce una mancha que al poco tiempo toma un color de púrpura mas ó menos hermoso; la que no se puede quitar por el

agua, por los ácidos ni por los álcalis; solo desaparece á medida que se cae la epidermis, ó conforme crecen las uñas y se cortan. Se ignora en qué estado se halla el oro en este caso. Es muy natural sospechar la existencia de un grado de oxidacion intermedio entre los óxidos auroso y áurico, y esta sospecha se confirma tambien, porque humedeciendo el papel ó la seda con un poco de clorido áurico aunque esté muy diluido, cuando se les lava despues de algunas horas y deseca, toman tambien el mismo color de púrpura, pero no adquieren lustre metálico por medio del bruñidor. Mas si se introducen los objetos así coloreados en el gas hidruro fosfórico que no se inflama espontáneamente; ó se les espone en contacto con el gas hidrógeno á la influencia directa de la luz solar, el oro aparece con su color y lustre ordinario. No hay duda que debe provenir tambien de un efecto de reduccion, pero todavia no se ha demostrado por la esperiencia si se desprinde á la vez oxígeno y cloro.

Quando se mezcla una disolucion neutra y diluida de clorido áurico con otra de nitrato mercurioso, se forma un precipitado purpúreo ó violado de cloruro mercurioso, que debe su color á una combinacion de oro, que es muy probable sea un cloruro áurico con menos cloro. Si se mezcla este precipitado con vidrio blanco en polvo y se le funde, resulta un vidrio trasparente de color rojo: el cloruro mercurioso se volatiliza durante la operacion. No puede admitirse que el vidrio deba su color á el oro metálico ó á el cloruro áurico, y si es mas probable que sea á un óxido rojo de oro. Sin duda los óxidos de oro se reducen á una temperatura inferior á la en que se funde el vidrio, lo que prueba por consiguiente lo contrario. Pero esto es tambien lo que se observa con el óxido de plata: si se funde el vidrio con panes de plata, y aun con un fragmento de este metal, se obtiene un vidrio amarillo, el que debe su color al óxido argéntico que se forma á espensas del aire, por efecto de la influencia de la masa vítrea fundida. Segun esto, es muy posible que el oro se halle en el mismo caso.

Púrpura de Casio.

(Púrpura Casii.)

La púrpura de Casio es un compuesto, que debe colocarse en este lugar. Casio, á quien debe su nombre, la descubrió en

Leiden, en el año de 1683. Es un cuerpo de color pardo, que contiene oro, estaño y oxígeno, que sin embargo de haber sido examinado por muchos químicos, ignoramos todavía cómo debe mirarse su composición. Preparándola según los métodos antiguos, resulta de aspecto y composición variables. En el día se prepara precipitando una disolución diluida de cloruro áurico por otra de cloruro de estaño, cuya composición exacta influye en el resultado. Si se hace uso del cloruro estannoso, se obtiene un precipitado negro pardusco, que después de lavado y desecado adquiere por medio del bruñidor un color amarillo pálido y lustre metálico, que está formado de oro y estaño metálico. Por el contrario, el cloruro estánnico no precipita todo el cloruro áurico. Según esto, es evidente que hay necesidad de hacer uso de una combinación intermedia. Esta combinación era desconocida, hasta que Fuchs, en sus investigaciones sobre la púrpura de Casio, consiguió descubrirla; así que, la preparación de la púrpura de Casio en el día no ofrece ninguna dificultad. Esta combinación de estaño con el cloro, es un sesquicloruro intermedio entre el cloruro estannoso y el cloruro estánnico, de los cuales parece contiene un átomo de cada uno. Volveré á ocuparme de esta combinación al tratar del estaño, y especialmente de sus sales.

Para obtener una hermosa púrpura, es preciso ante todo preparar una solución de cloruro áurico exenta de ácido nítrico; para esto hay que evaporar en baño de maría la disolución de oro en el agua régia, después de haber añadido un exceso de ácido clorohídrico, y continuar la evaporación hasta que todo el ácido nítrico haya sido destruido por el ácido clorohídrico: en seguida se redissuelve la materia, y se diluye en mucha agua. El líquido se halla suficientemente diluido, cuando al introducir un tubo de vidrio mojado con una disolución de sesquicloruro de estaño en la de oro, da un precipitado que se redissuelve completamente cuando se agita el líquido, y le comunica un color de rosa ó purpúreo. Por el contrario, si el precipitado no desaparece es preciso diluir más la disolución. El líquido en este estado de dilución impide el que se forme un precipitado de color pardo oscuro, constituido por oro y estaño en estado metálico, que podría mezclarse con la púrpura. En seguida se añade por pequeñas porciones la disolución de sesquicloruro, agitando continuamente, hasta descomponer todo el

clorido áurico, evitando siempre añadir un exceso de sal de estaño. La mezcla de ambas disoluciones tiene un color pardo oscuro; pero mirada por refracción es diáfana y de color rojo purpúreo oscuro. Si se la deja en reposo por espacio de 24 horas, se precipita la púrpura, y el líquido aparece incoloro ó ligeramente teñido de color de rosa, lo que indica que no se ha precipitado toda la púrpura, pero queda sobre el filtro por el cual se hace pasar el líquido. Este no se debe verter en el filtro hasta tanto que la púrpura se haya depositado espontáneamente, pues de lo contrario obstruiría los poros del papel, de tal modo, que no le daría paso sino con una lentitud extraordinaria; después se lava perfectamente la púrpura.

Cuando la púrpura está húmeda tiene un color pardo oscuro, que disminuye un poco de intensidad por la desecación, y azulado cuando se reduce á polvo. Por la calcinación, deja desprender agua, pero no produce ningún gas permanente, y después de enfriada conserva su color. Si después de haber experimentado esta operación se la digiere con agua régia, se disuelve el oro y queda óxido estánnico blanco. Por el contrario, cuando se la trata en estado de hidrato por el ácido clorohídrico, se forma una solución de cloruro estánnico y queda el oro reducido. Cuando se la hace experimentar la fusión ígnea con el bisulfato potásico, apenas experimenta alteración. Tampoco se altera cuando se la funde con el carbonato potásico, el cual no abandona el ácido carbónico.

Puesta en contacto, cuando está todavía húmeda, con el amoníaco cáustico, produce una disolución diáfana de color rojo de púrpura; pero después que ha experimentado la desecación es insoluble. Cuando el amoníaco está completamente saturado de púrpura, se advierte que la disolución conserva su transparencia; pero aparece un poco turbia mirada por reflexión. Si se espone por algún tiempo una disolución diáfana de esta naturaleza á la influencia de la luz solar directa, se observa que cambia de color. Según Fuchs, se vuelve azul, y por último incolora, separándose en el ínterin oro metálico; contiene en este caso óxido estánnico (ácido estánnico) disuelto en el amoníaco cáustico. Cuando se abandona la disolución de púrpura por mucho tiempo al reposo sin contacto con la luz, se descolora en la superficie; efecto que se propaga sucesivamente hasta las capas más inferiores del líquido, en tanto que la púrpura

se precipita en estado gelatinoso. Ordinariamente se precipita tambien un poco de oro metálico; pero esto no se verifica sino pasadas muchas semanas. Si despues que se ha sedimentado la púrpura se agita la materia, se obtiene un líquido diáfano de color rojo, en el cual no tarda en formarse de nuevo el precipitado de púrpura; la cantidad de oro que se precipita aumenta con el tiempo. Cuando se espone la disolucion amoniaca en un frasco tapado, á la temperatura de $+60^{\circ}$ á $+80^{\circ}$, se precipita inmediatamente la púrpura, y pierde la facultad de redisolverse. Evaporando el líquido á una temperatura poco elevada, la púrpura toma, cuando llega á cierto grado de concentracion, un aspecto gelatinoso, y no se disuelve en el amoniaco cáustico, aun cuando se ponga este en mayor cantidad; respecto á lo demas, despues de evaporado el amoniaco permanece sin alteracion alguna. La púrpura estando húmeda es insoluble en los álcalis cáusticos fijos, pero se disuelve en el vidrio fundido, al que tiñe, segun la cantidad que se añade, desde el color de rosa hasta el de rubí oscuro.

Si durante la precipitacion de la púrpura de oro predomina el cloruro estannoso en la sal de estaño, ó si el clorido áurico está poco diluido, su color es mucho mas oscuro, y negro despues de la desecacion. Esta púrpura, cuando está húmeda, se disuelve tambien en el amoniaco cáustico; pero la disolucion tiene un color enteramente pardo; por la calcinacion abandona el agua, adquiere un color rojo de ladrillo y se trasforma en una mezcla de oro metálico y de ácido estánnico. Cuando se mezcla exactamente sulfato potásico en polvo con óxido áurico, se desprende oxígeno y queda igualmente una materia de color rojo de ladrillo, á la cual se puede privar del sulfato potásico por medio del agua, y deja oro metálico muy dividido.

La composicion de la púrpura de Casio ha sido objeto de muchas investigaciones analíticas, las cuales no han conducido á ningun resultado decisivo. El método de prepararla es tal, que se la obtiene fácilmente mezclada con óxido estánnico, lo que disminuye algun tanto la proporcion del oro, ó se produce la combinacion estanno-áurica parda que la aumenta. Segun esto, ignoramos en qué proporcion deben existir en la púrpura, el oro y el estaño. En la análisis de la púrpura privada de agua se ha hallado de 16 á 40 por ciento de oro. Oberkampf encontró en una púrpura de color

bajo, 18 por ciento, y en otra que le tenia mas subido, preparada con el mayor cuidado, 39,82. Como quiera que sea la relacion en que se hallan el oro y el estaño, es siempre tal, que representa oro metálico y el grado mas elevado de oxidacion del estaño. Muchos químicos, fundados en esto, se han esforzado en demostrar que la púrpura de Casio no es otra cosa que una especie de combinacion de oro metálico con el hidrato de óxido estánnico.

Mercadieu y Gay-Lussac han tratado de demostrar esto por esperimentos directos, con cuyo objeto fundieron oro y estaño con otro metal; el primero con zinc y el segundo con plata: en seguida separaron el metal añadido por el ácido nítrico, y obtuvieron un residuo de color pardo oscuro, insoluble en el ácido, al que consideraron como idéntico á la púrpura de oro, si bien carecia de la propiedad de disolverse en el amoniaco cáustico. No se ha hecho un análisis particular de este residuo, que quizá será idéntico al precipitado pardo de oro estánnico que se forma cuando se vierte gota á gota una disolucion de clorido áurico en otra de cloruro estannoso, el cual es tan estable que no se descompone cuando se le funde con nitro. Gay-Lussac ha manifestado que el producto en cuestion es una especie de mezcla íntima que llama *adherencia íntima sin difusion*. Lo que contradice esta union mecánica es: que se puede triturar el tiempo que se quiera la púrpura de Casio húmeda con el mercurio, sin que este se apodere de la menor cantidad de oro; lo que deberia suceder si el oro se hallase en estado metálico y en el de una mezcla mecánica íntima. Lo que se opone tambien á que podamos admitir esta esplicacion, es la solubilidad en el amoniaco cáustico, y la precipitacion del oro metálico por medio de la luz solar. Todas estas circunstancias hablan en favor de la existencia de una combinacion quimica, cuya afinidad puede ser destruida por la luz. No existiendo otros elementos que agua, estaño, oro y oxígeno, este debe hallarse repartido de tal modo entre el estaño y el oro, que por la reduccion de este último metal se forme óxido estánnico. Hé aquí el resultado que debiera obtenerse si 1 átomo de oro se hallase combinado con otro de oxí-

geno=Au, y si 1 átomo de este compuesto se uniese á otro de sesquióxido estannoso=Sn, de modo que la combinacion podria es-

presarse por AuSn . Cuando se trata esta combinacion por el ácido clorohídrico, se reduce el óxido áurico, y se forman al mismo tiempo 2 átomos de cloruro estánnico. Durante la calcinacion el sesquíóxido estannoso reduce el óxido áurico, y se trasforma en este caso en 2 átomos de óxido estánnico Sn , separándose al mismo tiempo, como queda dicho, oro soluble en el agua régia. La púrpura de oro asi constituida contiene 39,923 por ciento de oro; lo que casi está conforme con los resultados obtenidos por Oberkamp en la análisis de una púrpura de color mas oscuro. Las variedades que tienen el color mas bajo, son en este caso mezclas de esta púrpura con óxido estánnico hidratado, cuya cantidad varía segun la proporcion mas ó menos considerable de ácido clorohídrico libre que existia en el líquido en que se precipitó la púrpura. Asi es que, sin pretender que este modo de considerar la púrpura se halle completamente demostrado, parece cierto que es lo mas probable.

La púrpura de oro se elabora en grande, y se vende en el comercio para la preparacion del vidrio rojo, y como materia colorante roja para pintar la porcelana y los esmaltes.

Oro fulminante.

(Aurum fulminans.)

El oro fulminante es una combinacion que contiene óxido áurico y amoniaco. Su denominacion es debida á la propiedad que tiene de descomponerse con detonacion por medio del calor. Hay dos especies de oro fulminante: el uno contiene clorido áurico y detona con menos violencia, y el otro no contiene cloro y produce mas esplosion.

a. Oro fulminante que contiene cloro.

Se obtiene cuando se digiere una disolucion de clorido áurico con un exceso de amoniaco cáustico: se forma un precipitado amarillo que se lava repetidas veces con agua caliente hasta tanto que el líquido que atraviesa el filtro no se enturbie por el nitrato argéntico, y despues se le deseca en baño de maria. Este compuesto tiene un aspecto térreo y color amarillo oscuro. Cuando se le espone á la temperatura de $+200^\circ$, detona con violencia. Si se le

mezcla con 10 ó 12 veces su peso de sulfato potásico, ó con cualquiera otro cuerpo indiferente, se descompone á un calor suave sin detonacion, y se forma agua acidulada por el ácido clorohídrico, un poco de sal amoniaco y oro metálico. Dumas encontró en un compuesto de esta naturaleza que estaba constituido, en 100 partes, de 73 de oro, 4,5 de cloro y 22,5 de amoniaco, oxígeno y agua. Estos números no demuestran una relacion de combinacion definida, sobre la cual, sin embargo, reposa ciertamente la formacion del précipitado; pero la cantidad de clorido áurico cambia segun las diversas proporciones del amoniaco empleado, y quizá tambien durante la locion.

b. Oro fulminante que no contiene cloro.

Se produce cuando se digiere el compuesto anterior con una mezcla de hidrato potásico y amoniaco; el cloro se separa en estas circunstancias, y se obtiene un compuesto, cuya preparacion y modo de operar exigen algunas precauciones. Por la accion del álcali, cambia de color y pasa del amarillo á pardo oscuro. Por la locion y la desecacion aumenta todavia la intensidad de su color, y adquiere un viso purpureo. Si se le ha lavado bien, detona proximalmente á $+100^{\circ}$ con una esplosion tan violenta y repentina, que si se hace el experimento sobre una lámina metálica delgada, forma en ella una concavidad y aun á veces llega á perforarla. Detona igualmente cuando se le golpea con un martillo, por el contacto con el ácido clorohídrico concentrado, y tambien algunas veces sin causa aparente; por cuya razon no se debe conservar este producto. Pierde la facultad de detonar, del mismo modo que el anterior, cuando se le mezcla intimamente con 20 ó 30 veces su peso de sulfato potásico, en cuyo caso produce oro, nitrógeno, amoniaco y un poco de agua. No se disuelve en el ácido clorohídrico diluido, pero se reduce el oro cuando se introduce zinc ó hierro en la mezcla de oro fulminante y ácido clorohídrico diluido. El sulfido hídrico le descompone debajo del agua, en cuyo caso se forma sulfuro de oro. Es muy difícil de descomponer por la via húmeda, si se le mezcla con algunas veces su peso de flores azufre y se inflama este cuerpo, queda el oro.

Las análisis no han dado siempre, bajo este respecto, resultados conformes. Segun las esperiencias de Dumas, este compuesto

está formado en 100 partes, de 76,1 de oro, 9 de nitrógeno y 14,9 de agua; lo que le ha conducido á considerarle como formado aproximadamente de 1 átomo de óxido áurico, 2 equivalentes de

amoniaco y 1 átomo de agua = $\text{Au} + 2\text{NH}_3 + \text{H}$. Sin embargo, Dumas mira estos elementos como agrupados de otro modo, y presume que el oro fulminante contiene 1 átomo de nitruro de oro, unido á otro de amoniaco y 3 de agua, segun la fórmula $\text{AuN} + \text{N}$

$\text{H}^3 + 3\text{H}$; mas debemos tener presente que carecemos de pruebas para dar la preferencia á una ú otra de estas composiciones. Dumas funda su opinion en que otros nitruros producen una esplosion análoga, instantánea y violenta. Es muy probable que el nitruro de oro sea el que hace esplosion; pero el producto que hemos descrito primero, no contiene verosimilmente nitruro de oro, sino que es, como lo indica la análisis de Dumas, una combinacion de óxido áurico y de amoniaco. Los óxidos metálicos y el amoniaco forman efectivamente, á cierto grado de calor, nitruros que hacen esplosion á una temperatura un poco mas elevada. Esto es, segun podemos juzgar, lo que sucede en la esplosion del oro fulminante. Probablemente, la temperatura á que se forma el nitruro de oro está tan próxima á la que hace esplosion, que estas dos temperaturas pueden coincidir, por ejemplo, cuando se le golpea con un martillo. Tal vez el oro fulminante sea una combinacion química de nitruro de oro y óxido áurico amoniacal. Como quiera que sea, desconocemos la composicion racional del oro fulminante.

SULFUROS DE ORO.

El oro se combina con el azufre en dos proporciones.

1.º Sulfuro auroso.

Se obtiene haciendo llegar gas sulfido hidrico á una disolucion acuosa é hirviendo de cloruro áurico; por cuyo medio se forman simultáneamente los ácidos sulfúrico y clorohidrico, agua y el sulfuro que se precipita. Este es de color pardo oscuro casi negro, y despues de la desecacion aparece enteramente negro cuando está en masa, y pardo oscuro cuando se halla reducido á polvo. Es puesto á la accion del fuego se desprende el azufre y queda el oro. Todavía no se ha investigado si es sulfobase:

El sulfuro auroso está compuesto de :

En cien partes.

En átomos.

Oro

92,51

2

Azúfre

7,49

1

Peso atómico, = 2687,19; fórmula, = Au²S ó Au.

2.º Sulfuro áurico.

Se produce cuando se precipita en frio por el sulfido hidrico una disolucion de oro diluida en agua. Se obtiene tambien por la via seca fundiendo el persulfuro de potasio con un esceso de oro ; se forma un sulfoaurato potásico soluble en el agua ; de cuya disolucion precipitan los ácidos el sulfuro áurico. Esta combinacion se presenta bajo la forma de una masa compuesta de copos de color amarillo oscuro, que le adquiere todavia mas subido por la desecacion. Este sulfuro, espuesto á la accion del calor, abandona el azufre. El sulfuro áurico hace el papel de base respecto á los sulfidos electronegativos, y forma con ellos sulfosales particulares: bajo este respecto merece la denominacion de *sesquisulfuro áurico*; pero con los sulfuros electropositivos se conduce como un sulfido; hé aquí por qué se disuelve en los sulfuros alcalinos, y desaloja por medio de la ebulicion el sulfido hidrico de los sulfhidratos. El sulfido áurico se disuelve en la potasa cáustica hirviendo, y deja cierta cantidad de oro reducido; efectivamente, para pasar al estado de sulfuro de potasio, la potasa cede su oxigeno, no á el oro, sino á cierta porcion de azufre, y el potasio que resulta de esta desoxidacion se combina con parte del azufre que separa tambien del oro; de suerte que la cantidad de este metal que se hallaba combinado con estas dos porciones de azufre queda reducido.

El sulfido áurico está formado, segun la análisis de Oberkampf, de :

En cien partes.

En átomos.

Oro

80,47

2

Azufre

19,53

3

Peso atómico, = 3089,521; fórmula, = Au²S³ ó Au.

Fosforo de oro.

El oro se combina fácilmente con el fósforo; el compuesto que se forma es mas fusible que el oro y tiene un color pálido casi blanco. Calcinándole en vasos abiertos, se descompone y quema el fósforo. Si se hace pasar gas fosforo de hidrógeno por una disolución de oro, segun las esperiencias de Oberkampff, se precipita primero oro metálico; pero despues que se ha descompuesto la sal, el gas que continúa atravesando el liquido se combina con el metal, y se forma una masa negra, homogénea; sin aspecto metálico é inalterable á la temperatura ordinaria; la cual echada sobre las áscuas, se quema, ofreciendo los fenómenos que acompañan ordinariamente la combustion del fósforo, y queda oro metálico. Pero este fosforo se descompone en contacto con una disolución de oro, y forma un precipitado de oro, en tanto que el fósforo se acidifica. Las esperiencias de Oberkampff no resuelven la cuestion de si en este caso se separa el hidrógeno del fósforo, ó si se combina al mismo tiempo con el oro.

Se ignora si el oro se combina con el *carbono*. Black ha observado que poniéndole por mucho tiempo entre carbon, adquiere el hermoso color amarillo que dan en Venecia, por un procedimiento secreto, á las monedas de oro llamadas zequies; sin embargo este color amarillo es superficial.

Aleaciones de oro.

Las combinaciones del oro con los radicales de los álcalis y de las tierras no han sido todavía examinadas.

El oro se combina fácilmente con el *arsénico*. Aun el vapor de este metal, cuando se halla en contacto con el oro calentado hasta el rojo, se combina con él, y se forma una masa metálica de color gris y quebradiza, que contiene próximamente $\frac{1}{241}$ de arsénico: basta $\frac{1}{900}$ de este metal para privar á el oro de su maleabilidad sin que se altere su color (1).

(1) Siguiendo un orden rigoroso en la historia de las aleaciones, no debiera hablar sino de aquellas que se forman con los metales que quedan

El oro se encuentra combinado con el *teluro* en varias minas de Transilvania (véase tom. III, pág. 224). Esta combinación, que se conoce con el nombre de *telurido áurico*, se conduce como elemento electronegativo respecto á los telururos, y forma con ellos teluroauratos particulares. El telurido áurico corresponde por su composición al óxido áurico, y se forma cuando se precipita el cloruro áurico por el telurido hidrico ó el telururo potásico. En el oro gráfico, el oro existe combinado con doble cantidad de teluro, y constituye un *telurido hiperáurico*, que se halla unido al telururo argéntico, que hace el papel de base.

Quando se funde el oro con el *antimonio* se une fácilmente á este metal, y resulta una aleacion de color pálido y quebradiza, que se descompone completamente cuando se la tiene fundida por mucho tiempo en un vaso abierto, en cuyo caso queda el oro puro.

La aleacion de una parte de oro y $\frac{1}{14}$ de *platino*, tiene un color amarillo pálido semejante al de la plata mate, y es muy maleable. Quando se aumenta la cantidad de platino, el oro pierde su color y la maleabilidad, y se vuelve muy refractario.

El oro se une por la fusion con el *iridio*, con el *rodio* y con el *osmio*, con los cuales forma compuestos maleables que conservan bastante bien el color del oro cuando predomina este metal. El oro y el *paladio*, en cantidades iguales, forman una aleacion casi blanca; basta una pequeña cantidad de paladio para disminuir el color del oro.

El oro y la *plata* producen una aleacion tan fusible como el oro, pero tiene el color mas bajo que este metal. Cuatro partes de oro y una de plata constituyen el *electrum* de los antiguos, compuesto que se creia mas brillante á la luz del fuego que la plata. En el reino mineral se encuentra una aleacion análoga, á la que se ha dado el mismo nombre. El oro, tal como le ofrece la naturaleza, rara vez se halla exento de plata; algunas veces, este metal forma mas de un tercio del peso de la combinacion, y resulta estar constituida por 1 átomo de plata y 2 de oro. Sin embargo, estas pro-

descritos; pero creo debo separarme de esta regla en los metales que tienen mas uso, porque es en ellos en donde el lector va á buscar naturalmente las aleaciones que forman con los metales de que se hace un uso menos frecuente.

porciones y las pequeñas cantidades de plata con que se encuentra combinado el oro en ciertas localidades, comprenden un número considerable de grados intermedios, que parece indican que estos dos metales se combinan en proporciones indefinidas. A la verdad, Boussingault ha tratado de demostrar por medio de varias análisis, que estas aleaciones son siempre el resultado de una combinación en proporciones determinadas; pero Gustavo Rose ha hecho ver que aun en los cristales mas regulares de oro nativo, la proporción de plata no corresponde á las relaciones atómicas simples; además estas relaciones no tienen conexión con la forma cristalina, puesto que el oro y la plata cristalizan del mismo modo. La cantidad ordinaria de plata contenida en el oro que se extrae lavando las arenas auríferas, es de un 8 á un 10 por 100, y varia en los diferentes granos de una misma localidad.

Segun ha observado Boussingault, estas combinaciones naturales tienen una densidad inferior á el peso medio que pertenece á estos dos metales. Rose ha obtenido el mismo resultado; sin embargo, las diferencias que ha notado en el peso medio son menores. Boussingault ha hallado que el peso específico de un pedazo de oro nativo de Rio-Sucio, que contenia 12,06 por ciento de plata, era de 14,69. Rose ha encontrado que el peso específico de otro pedazo de oro de Al. Andrejewsk, que contenia 12,07 por ciento de plata, era de 17,402, cuya densidad media deberia ser de 18,223. Otra aleación de oro en la que existia 13,1 por ciento de plata, tenia un peso específico de 16,869; lo que se separa todavía mas de la densidad media.

El *mercurio* se combina fácilmente con el oro y forma con él una amalgama blanca, la cual cuando se prepara en caliente y se la deja enfriar con lentitud, produce cristales dendríticos ó prismas de cuatro planos. La amalgama saturada es sólida y dura, pero se ablanda cuando se la calienta ó se la amasa. Si se la somete á la destilación, se desprende el mercurio y queda el oro puro. Usase ordinariamente esta amalgama para dorar el latón, el cobre y la plata. Para esto se limpia perfectamente el metal, se le calienta y se le da con ácido nítrico y un poco de mercurio, procurando que estos dos cuerpos queden repartidos con igualdad en toda la superficie; despues se aplica la amalgama de oro y se desaloja el mercurio por el calor; el oro queda unido á el metal bajo

la forma de una capa de color pardo oscuro. En seguida se le cubre con una mezcla de nitro, sal amoniaco, vitriolo de hierro y cardenillo, reducidos á polvo; bien sea sola ó amasada con cera derretida, y se le calienta hasta que la masa principie á humear. El oro adquiere entonces un color mas claro, y un poco del metal que se halla cubierto por él, pasa al estado de óxido, el cual se separa hirviendo el objeto dorado con una disolucion de 1 parte de tártaro y 3 de sal comun. Finalmente, se pulimenta la pieza despues de dorada por medio del bruñidor ó la sanguina, con cuya operacion se consigue al mismo tiempo estender el oro uniformemente sobre todos los puntos de la superficie metálica. El laton y el cobre dorado tienen el color del oro, pero la plata le ofrece siempre algo pardusco. Se conoce otro método para dorar la parte interior de los objetos que no hay necesidad de limpiar con frecuencia, que consiste en mojar pedacitos de lienzo en una disolucion de oro preparada con ácido nítrico y sal comun, desecarles y quemarles. Hecho esto, se toma un pedazo de corcho fino, ligeramente carbonizado en uno de sus extremos; se le humedece y pone en contacto con la ceniza para que se adhiera, y se frota con él la superficie del metal, hasta que aparezca bien dorada; despues se pulimenta con un corcho blando cubierto con un pedazo de lienzo fino. Este dorado es susceptible de un hermoso pulimento. Estos métodos de dorar principian á caer en desuso, y se les reemplaza en el dia con el dorado por la via húmeda, por medio de las disoluciones de cianuro áurico-potásico ó del sulfoaurato sódico; de cuyas combinaciones se precipita el oro sobre las piezas metálicas, las cuales, como conductores electronegativos, transmiten la corriente eléctrica de una pila hidroeléctrica al través del líquido.

El oro y el *cobre* puro forman una aleacion maleable. La que se destina á la fabricacion de las joyas ordinarias, que contiene 23,6 por ciento de cobre, se empañia mucho por el uso y aparece de un aspecto feo; lo que es debido á la oxidacion del cobre: se puede restablecer su color primitivo, lavándola con un poco de amoniaco cáustico. El cobre impuro quita á el oro su maleabilidad, y segun Hatchett, la moneda de cobre de Suecia le hace tan quebradizo como el vidrio. Como veremos mas adelante, se añade cobre á el oro que se destina á la fabricacion de la moneda y á la de los diferentes objetos que se hacen con este metal

El oro aleado con $\frac{1}{12}$ de *bismuto* forma un compuesto quebradizo de color amarillo bajo. Basta $\frac{1}{1920}$ de bismuto para hacer quebradizo á el oro; si se funden por separado oro y bismuto, á un tiempo, estando próximos estos dos metales, se observa que la maleabilidad del primero se halla alterada.

El *estaño* tiene mucha afinidad para el oro. He dicho ya que se precipitan juntamente, en estado metálico, cuando se mezcla una disolución concentrada de cloruro áurico con otra de cloruro estannoso. Fundiendo el precipitado se obtiene una aleación de color blanco que carece de maleabilidad. Cuando se funde la púrpura de Casio con nitro, el estaño se reduce al mismo tiempo que el oro, á pesar de la presencia del nitro, y se obtiene un régulo de color blanco. El estaño, en muy corta cantidad, no destruye la maleabilidad del oro, y aun es algo maleable cuando la proporción de aquel asciende hasta $\frac{1}{12}$.

El *plomo* se une fácilmente á el oro, y le priva de su maleabilidad; con $\frac{1}{12}$ de plomo se forma una combinación que tiene el color del oro y es tan quebradiza como el vidrio. Es suficiente $\frac{1}{1920}$ de plomo para privar á el oro de su maleabilidad. Estos dos metales se separan por medio de la copelación, como lo diré al tratar de la plata.

Dos partes de *laton* destruyen la maleabilidad de 52 de oro.

El *nikel* y el oro forman una aleación quebradiza de color amarillo bajo; sin embargo se ignora si se ha preparado esta aleación con nikel exento de arsénico.

El oro aleado con $\frac{1}{14}$ de *cobalto* da un compuesto de color amarillo mate, que carece absolutamente de maleabilidad; tampoco lo es cuando solo contiene $\frac{1}{63}$, pero si existe en él $\frac{1}{130}$ se le puede forjar.

El oro se alea con el *hierro*, y la combinación que resulta es maleable, susceptible de reducirse á láminas y de recibir cualquiera impresión. Esta aleación es blanca ó gris, y se la puede templar; de suerte que puede hacerse uso de ella para fabricar instrumentos cortantes.

El *manganeso* se une á el oro, y forma con él una aleación que-

bradiza, de color gris amarillento, inalterable por la acción del aire, pero que se descompone cuando se la calienta hasta el rojo en vasos abiertos, ó cuando se la somete á la copelación. Como el oro puro es tan blando, no puede hacerse uso de él en este estado para la fabricación de la moneda, alhajas, joyas, etc. Para darle dureza se le mezcla con plata ó cobre, ó con una aleación de estos dos metales. Estas mezclas se regulan del modo siguiente: una libra, peso de marco, que contiene, como diremos al hablar de la plata, ocho onzas, peso ordinario, se divide en 24 quilates, y cada quilate en 12 granos. Cuando el oro contiene $\frac{3}{8}$ de plata ó de cobre, se dice que es de 21 quilates, etc. El oro de los ducados de Suecia es de 23 quilates y 5 granos, y está aleado con 7 granos de plata; el ducado pesa $72 \frac{56}{121}$ granos (Ass), ó un poco mas de $\frac{7}{8}$ de onza, peso de comestibles. El oro de un ducado pesa $70 \frac{764}{1089}$ (Ass). Los plateros de Suecia no pueden trabajar un oro que tenga menos de 18 quilates y 4 granos ($\frac{764}{1000}$), al que se da la denominación de oro de corona. El oro llamado de doblon es de 20 quilates y 4 granos, con la dispensa de 2 granos en uno y otro; pero en algunos países se permite trabajar el oro cualquiera que sea su ley (1). La calidad del oro se determina por el contraste, en donde se marca la pieza con un sello, si el oro es de la ley que se requiere, ó inutiliza en el caso contrario. Me ocuparé con mas extensión de esta materia al hablar de la plata.

Se conocen varios métodos para ensayar el oro trabajado y purificarle, los cuales voy á indicar de un modo sucinto.

Se ensaya primero el oro sobre la piedra de toque con las puntas de ensayar. La piedra de toque suele ser una variedad de córnea que se conoce en mineralogía con el nombre de piedra lidiana; tam-

(1) En España la ley de los objetos de oro es la siguiente:

Vajilla	0,916=22 quilates.
Moneda	0,875=21 id.
Joyería	0,750=18 id. (N. de los TT.)

bien suele hacerse uso de diversas especies de pizarra, jaspe y aun basalto. Las puntas de ensayar son unas barritas de oro aleadas con diferentes proporciones de plata ó de cobre; se deben tener por lo menos, con la diferencia de medio quilate, desde 15 hasta $23 \frac{1}{3}$; están formadas con cinco mezclas diferentes, á saber: con plata pura, con cobre igualmente puro, con una mezcla de $\frac{2}{3}$ de plata y $\frac{1}{3}$ de cobre, con otra de partes iguales de cobre y plata, y finalmente con otra mezcla de $\frac{1}{3}$ de plata y $\frac{2}{3}$ de cobre. Se frota el oro que se quiere ensayar en la piedra de toque, y al lado de la señal que deja se hace la misma operacion con la punta cuyo color se aproxima mas á el oro, objeto del ensayo, el cual tiene la misma ley que la punta, á que mas se asemeja. Cuando por este medio se ha conocido aproximadamente el grado de pureza del oro, se le reduce por medio del martillo á láminas delgadas y se le funde en una copela con $3 \frac{1}{2}$ veces mas de plata pura como contiene de oro tambien puro, y con 3 ó 4 de plomo del peso total de la masa; y se separa el plomo por medio de la copelacion, de la que me ocuparé mas estensamente en el artículo *Plata*. Quedan el oro y la plata; el cobre se oxida al mismo tiempo que el plomo y penetra con él los poros de la copela. Se da á esta operacion el nombre de *incuartacion*, porque el oro forma la cuarta parte de la aleacion copelable, cuya cantidad permite separar perfectamente la plata, sin que el oro pierda su coherencia. Se reduce la aleacion de oro á una lámina muy delgada, se la enrolla sobre sí misma en forma de cucurucho y se la espone al calor rojo. Se pesa é introduce en ácido nítrico puro muy diluido y exento de ácido nítrico y de ácido clorohídrico, y se le calienta ligeramente. En esta operacion se disuelve la plata y queda el oro intacto. Cuando el ácido está saturado, se vierte sobre el metal ácido nítrico mas fuerte, pero exento como el primero de los ácidos nítrico y clorohídrico, y se concluye por hervir el líquido para separar completamente la plata. Si la proporcion de plata es tal que el oro conserva la forma de cucurucho, se puede lavar y pesar con mas facilidad que si quedase reducido á polvo, porque en este último caso habria necesidad de hacer uso de un filtro, y el resultado del ensayo seria menos exacto. Se hierve el oro con agua destilada, hasta que esta no se enturbie por una disolucion de sal comun, y despues se le separa con cuidado y calienta hasta el rojo. La pérdida que ha experimentado

la masa metálica en la copelación nos indica la cantidad de cobre que contenia la aleacion : conocemos la de plata por la disminucion de peso que ha tenido el oro que queda despues del tratamiento con el ácido nítrico. Al ejecutar esta operacion es preciso no olvidar, que se disuelve oro, si el ácido nítrico contiene ácido clorohídrico ó ácido nítrico; á la verdad, la cantidad disuelta en este último caso es poco considerable, mas lo suficiente sin embargo para conducir á un resultado inexacto. La operacion de separar el oro de la plata ó del cobre por medio del ácido nítrico, se conoce con el nombre de *apartado*. Puede ejecutarse tambien en grande, pero en este caso no se obtiene oro perfectamente puro; la ley del oro así purificado asciende cuando mas á 23 quilates y 10 granos. Los gastos que ocasiona no quedan compensados cuando la cantidad de oro es tan pequeña que no escede de un grano.

Se conocen ademas otros varios métodos para purificar el oro en grande.

1.º *Cementacion*. Se forma una plancha de oro, se la coloca en un crisol y se la cubre con una mezcla pulverulenta, formada de 4 partes de ladrillo quebrantado, 1 de vitriolo muy calcinado y otra de sal comun, y se le espone por espacio de 16 á 18 horas al calor rojo. Los vapores de ácido sulfúrico y clorohídrico que se producen en este caso, atacan los metales que se hallan mezclados con el oro, y el ladrillo quebrantado se opone á la fusion de la masa. Si la primera cementacion no ha sido suficiente para la purificacion del oro, se repite, pero en este caso se reemplaza la sal comun con nitro. Usase este mismo procedimiento para afinar la superficie de las piezas de oro de una ley baja, á las que se pulimenta despues. En este caso, la cementacion produce el mismo efecto que el tártaro y la sal comun, cuando se les hierve con la plata cuya superficie se quiere blanquear mas. Se comprende muy bien que tanteando el oro cementado en la piedra de toque, debe indicar que es

de 24 quilates ($\frac{1000}{1000}$); en cuyo caso hay fundados motivos para sos-

pechar que el oro en cuestion sea cementado. Si se corta con las tijeras una pieza de oro cementado, el corte manifiesta el mismo grado de pureza que la superficie; porque el oro puro de esta sigue el filo del instrumento cortante. Segun esto es preciso cortar la

pieza por la mitad, romper el resto y ensayar en la piedra de toque la superficie de la fractura (1).

2.º *Fusion con el sulfuro antimónico.* Se barniza un crisol con borax; operacion que se ejecuta humedeciendo su superficie interior, espolvoreándola con borax y fundiendo despues la sal. Se funden primero en el crisol asi preparado, 2 partes de sulfuro antimónico y añade despues 1 de oro, cuya ley no debe bajar de 16 quilates.

$\left(\frac{667}{1000}\right)$ En esta operacion, el azufre se combina con los metales estraños, y el antimonio se une á el oro. Se separa la aleacion de oro y antimonio, y se vuelven al crisol las escorias que todavia contienen oro, para tratarlas con nueva porcion de sulfuro antimónico; se obtiene en esta segunda operacion un oro con mas antimonio, y se repite todavia el tratamiento con las nuevas escorias y dos veces su peso de sulfuro antimónico. Se reunen todos los régulos de oro y antimonio, se les funde con 2 partes de sulfuro y se descompone el régulo que resulta, fundiéndole en vasos abiertos. Para favorecer la volatilizacion del antimonio, se sopla ligeramente con un fuelle de maño la masa fundida, hasta que la superficie del oro aparezca limpia; ó bien se funde el régulo en un crisol ancho con tres veces su peso de nitro, por cuyo medio se oxida el antimonio, en tanto que el oro queda en estado metálico. Si el oro que se ha sometido á la afinacion tenia menos de 16 quilates $\left(\frac{667}{1000}\right)$, es preciso añadir azufre en la primera fusion, al mismo tiempo que el sulfuro antimónico.

3.º *Fusion con el óxido plúmbico y el azufre.* Despues de ejecutada la fusion, se añade polvo de carbon á la masa, y se obtiene oro aleado con plomo y se le copela.

4.º Se *cementa* el oro reducido á hojas delgadas con el sobreóxido mangánico á la temperatura á que entra en fusion el primero

(1) En la casa de moneda de París, se ha observado un ejemplo sorprendente de esta estensibilidad del oro. Se notó que algunos luises de oro que circulaban en el comercio tenian un peso estraordinario, y se sospechó contuviesen platino. Se les dividió por la mitad y solo apareció oro, pero haciéndoles pedázos y disolviéndoles se halló que eran de platino y estaban cubiertos de una capa ligera de oro.

de estos metales, y después se funde la masa con tres veces su volumen de vidrio quebrantado.

Los usos económicos del oro son bien conocidos de todos. Además, por su precio elevado y hermoso color, se le destina á diversos objetos de lujo. En estos últimos tiempos se ha ensayado sustituir en el tratamiento de las enfermedades venéreas, algunas preparaciones de oro á las de mercurio, que producen malos efectos cuando se hace un uso prolongado de ellas, para las cuales se investigaba hallar un sucedáneo. La experiencia general no se ha pronunciado todavía bajo este respecto. Es notable que el uso del oro sea menos costoso á el enfermo que el del mercurio; lo que es debido á que los preparados del primero se administran en dosis muy refractas.

2.º DEL OSMIO.

Este metal fué descubierto en 1803 por Smithson Tennant. Se le halla en mayor ó menor cantidad en los minerales de platino bajo la forma de granos aislados, con lustre metálico, ordinariamente blancos, muy duros; unas veces redondeados y de superficie desigual, y otras laminosos y cristalinos. En los minerales del Oural, se hallan granos de osmio notables por su volumen, su lustre y testura lamínosa. Estos granos son una aleacion de osmio é iridio, ó sea un osmiuro de iridio. El mismo mineral de platino contiene tambien una corta cantidad de osmiuro de iridio, que parece como que se ha introducido en él por medio de la fusion, el cual cuando se disuelve dicho mineral, queda bajo la forma de laminitas brillantes sumamente delgadas.

Para estraer el osmio de estos granos, se les reduce á polvo fino, lo que es muy difícil de ejecutar, porque además de ser sumamente duros reúnen la tenacidad de un metal. Para estos fines, preciso dividirlos golpeándolos primero con un martillo de acero sobre una lámina resistente de la misma materia, en la que se introducen algunas veces, y en seguida se les pulveriza muy finamente, lo que se ejecuta con bastante facilidad y comparativamente á la resistencia que oponian en un principio. Pero el polvo que se obtiene se halla mezclado con una cantidad considerable de hierro, que se ha separado por la trituracion, del que se le priva digiriéndole por al-

gunas horas con ácido clorohídrico. Después de desecado, se le mezcla á lo mas con una cantidad igual de nitrato potásico, y se introduce el todo en una retórtita de porcelana, á la que se enloda un recipiente tubulado, del que parte un tubo apropiado para conducir los gases. (Véase la fig. 10, lám. III, tomò II). Se calienta la retorta primero con suavidad, y después se aumenta poco á poco la temperatura, hasta que llegando al rojo blanco, se observa que ya no se desprende gas. El gas que se produce se condensa por medio del amoniaco cáustico. En esta operacion, sucede que los metales descomponen el nitro, se oxidan á espensas del oxígeno de su ácido, y se combinan con la potasa. El gas óxido nítrico que se desprende lleva consigo una porción de óxido de osmio volátil ó ácido ósmico, que es absorbido por el amoniaco, y hace que esta tome un color amarillento: otra parte de el óxido volátil se deposita en el recipiente, bajo la forma de una masa cristalina. Al ejecutar esta operacion, puede acontecer que la masa que se halla en la retorta pase al recipiente. Esto es lo que sucede cuando la cantidad de nitro que se ha puesto es escensiva, de suerte que este presenta cuando está fundido una superficie horizontal, que se cubre al poco tiempo de espuma por efecto del desprendimiento del gas, y asciende por el cuello de la retorta, ó bien cuando se introducen otros cuerpos combustibles en la mezcla, cuya presencia ocasiona una deflagracion que impele la masa con violencia al recipiente; mas es fácil evitar el que sucedan ambas cosas.

Cuando se observa que no se desprende mas gas, se deja enfriar el aparato, se le desmonta y se separa del recipiente el óxido volátil que se halla adherido á él, vertiendo cierta porción del líquido amoniacal. Se disuelve en agua la masa que queda en la retorta, y se obtiene un líquido de color pardo oscuro, en el que existe una combinacion de potasa con los dos óxidos metálicos; no se le debe filtrar, porque el papel descompone una parte considerable de ella. Se introduce el líquido en una retorta, y se añade ácido nítrico en esceso, ó bien ácido clorohídrico; se adapta un recipiente á la retorta, y se destila la mayor parte de él á un calor muy suave. El ácido ósmico pasa con el agua, y se obtiene un líquido incoloro de olor fuerte y desagradable, que es una disolucion acuosa de ácido ósmico. Al hablar del iridio, nos volveremos á ocupar de la masa que queda en la retorta.

Tres son los métodos que hay para estracar el osmio del óxido volátil ó sea el ácido ósmico.

1.º Se satura el ácido ósmico por el amoniaco, procurando que haya un exceso de este, se introduce la mezcla en un frasco imperfectamente tapado y se la espone por algunas horas en un sitio cuya temperatura sea de $+ 40^{\circ}$ á $+ 60^{\circ}$. El líquido que en un principio tiene un color amarillo bajo, le adquiere poco á poco mas oscuro, y concluye por volverse pardo negruzco y opaco. Entonces se le saca del frasco, se evapora el exceso de amoniaco, se recoge sobre un filtro el óxido pardo que se ha precipitado y se le lava perfectamente. Durante esta operacion, el ácido ósmico y el amoniaco se descomponen recíprocamente; hay una ligera efervescencia, debida al desprendimiento del gas nitrógeno, y se forma una disolucion de óxido sesquiosmioso en el amoniaco; cuando se evapora despues el líquido la mayor parte del óxido se precipita. Si el líquido contiene ácido nítrico ó clorohídrico queda disuelta una porcion del óxido; en este caso el líquido, despues de filtrado, tiene un color pardo ó amarillo. Para separar el óxido, se añade potasa ó sosa cáustica, y se le somete nuevamente á la evaporacion hasta que se desprenda todo el amoniaco. El óxido que resulta contiene algo de amoniaco; se le disuelve en caliente en el ácido clorohídrico concentrado, se añade un poco de sal amoniaco á la disolucion, se evapora esta hasta sequedad; se introduce en una retorta la materia salina que queda, se la calienta con lentitud hasta el rojo y se mantiene la masa á esta temperatura hasta que no se desprenda ácido clorohídrico. El amoniaco de la sal amoniaco descompone el cloruro sobreosmioso; se forma ácido clorohídrico y gas nitrógeno que se desprenden, se sublima algo de sal amoniaco y queda el osmio bajo la forma de una masa ampullosa de color gris azulado con lustre metálico.

2.º Se disuelve el ácido ósmico en agua; se mezcla la disolucion con ácido clorohídrico, se añade despues mercurio y se deja la mezcla en digestion en un frasco bien tapado á una temperatura de $+ 40^{\circ}$. El mercurio reduce el osmio, y se forma cloruro mercurioso, así como tambien una amalgama pulverulenta de osmio, de la que una cantidad muy pequeña se disuelve en el mercurio escedente. El líquido toma poco á poco un viso pardusco, debido á la presencia del cloruro de osmio; el que no llega á descomponerse

completamente si no se prolonga por bastantes dias la digestion con el mercurio (1). Se separa el mercurio del líquido, así como la masa que se ha precipitado, se lava la mezcla, se la deseca, se la introduce en una retorta y calienta hasta que se sublima todo el mercurio y el cloruro mercurioso; en cuyo caso queda el osmio bajo la forma de un polvo negro sin aspecto metálico.

3.º Segun Doebereiner, se mezcla la solucion de ácido ósmico con el ácido fórmico ó un formiato alcalino, y se calienta el todo; por este medio se precipita el osmio reducido bajo la forma de un polvo sumamente ténue de color azul oscuro.

Doebereiner indica tambien que si se mezcla el osmiuro de iridio en polvo con carbonato sódico anhidro y azufre, y se calienta la materia, primero suavemente en un crisol abierto hasta que se forme el hígado de azufre, y se aumenta despues considerablemente la temperatura por espacio de una hora, se disuelve en gran parte en la masa fundida. Tratando esta con agua despues que se ha enfriado, se obtiene una disolución de color verde oscuro, en la que los ácidos precipitan los sulfuros de osmio y de iridio, que se disuelven despues con facilidad en el agua régia. La porcion de polvo metálico que no se disuelve en el agua se descompone fácilmente, segun dicho químico, cuando se la mezcla con 2 partes de nitro y 1 de carbonato potásico y se calcina el todo en una retorta.—Al ocuparnos de la extraccion del iridio, indicaremos otro método por el que se obtiene ácido ósmico.

Es muy difícil obtener el osmio con alguna coherencia y con bastante lustre metálico; no obstante, se pueden reunir cortas cantidades de este metal en un solo fragmento, siguiendo el método siguiente. Se espone el ácido volátil á un calor suave, se hace llegar una corriente de hidrógeno y se dirige la mezcla gaseosa por un tubo de vidrio que ha de estar enrojecido en parte de su longitud; en cuyo caso se forma agua, y el osmio se deposita poco á poco formando una masa coherente, sobre el punto que se halla enrojecido y al derredor de él. Tiene un color semejante al del platino,

(1) El mejor medio de extraer el osmio de este líquido coloreado, consiste en añadir amoniaco, evaporar la mezcla hasta sequedad, y calcinar la sal amónica en una retorta, segun se ha dicho.

si bien menos brillante, y tira un poco al gris azulado. Cuando se le reduce á hojas delgadas es algo flexible. Se reduce fácilmente á polvo, y tiene una densidad que se aproxima á 10. Sin embargo el osmio nativo tiene un peso específico mucho mayor, lo que se reconoce fácilmente en que la densidad del osmiuro de iridio nativo es de 19,55 á 21,118, y en que el compuesto cuyo peso específico es mayor, es el que contiene mas osmio. Por lo tanto, es muy probable que el osmio perfectamente compacto tal como se halla en estado de fusion, tenga casi igual densidad que el platino. Hasta el dia ha sido imposible obtener cristalizado el osmio metálico, y tampoco se ha ensayado si se podria hacer que cristalizase en sus disoluciones por la via hidroeléctrica. Hay motivos para considerar al osmio como isomorfo con el platino y el iridio, en razon á que estos dos metales son isomorfos entre sí, y á su vez el osmiuro de iridio lo es tambien con los mismos, y á que su forma cristalina no varia por las diversas cantidades de osmio que puede contener. La forma geométrica que afecta el osmiuro de iridio pertenece al dodecaedro hexagonal. Si se le espone á una temperatura no muy elevada no se funde ni volatiliza, siempre que se halle resguardado del contacto del aire.

El osmio que se obtiene por la reduccion con el mercurio es muy combustible. Si se le enciende en un punto, continúa quemándose y desaparece completamente despidiendo un olor fuerte de ácido ósmico. El osmio que se obtiene por la via húmeda, reduciéndole por medio del ácido fórmico, es aún mas combustible. Segun Doebereiner, tiene la propiedad de detonar, cuando se le mezcla con clorato potásico y se espone la materia á la accion del fuego. Cuando su cohesion es mayor, tal como el que resulta despues de calcinarle fuertemente, cesa de quemarse en el momento que se le retira del fuego. Si se pone un poco de osmio en la orilla de una lámina de platino, y se calienta este punto en el borde exterior de la llama de una lámpara de alcohol, esta aparece tan brillante sobre la lámina, como la del gas oleífico. Este fenómeno es debido á que el ácido ósmico en estado de gas se reduce por la llama, de suerte que se precipitan simultáneamente el carbon y el osmio, que se enrojecen en la llama. Tenemos por lo tanto un medio expedito para descubrir la presencia del osmio en los metales que acompañan al platino.

El osmio que no ha experimentado una calcinacion fuerte se disuelve en el ácido nítrico con el auxilio del calor, en cuyo caso se produce el óxido volátil, que se desprende con el agua del ácido. En contacto con el agua régia, se forma tambien ácido ósmico. El osmio que ha estado espuesto á el calor rojo es insoluble por la via húmeda: bajo este respecto se parece bastante al silicio y al titanio. Si se le calienta en una atmósfera de cloro, forma con este cuerpo un compuesto sólido y volátil, que tiene un color verde, cuando la cantidad de cloro es muy pequeña, y rojo, si este se halla en mayor proporcion. Describiré estos cloruros entre las sales de osmio.

El átomo de osmio pesa 1244,487 y se representa por Os; el átomo doble= Θ s, pesa 2488,973.

ÓXIDOS DE OSMIO.

El osmio forma por lo menos 5 grados de oxidacion, de los cuales cuatro son bien conocidos; el quinto, que ocupa un lugar entre el tercero y el último, existe segun todas las probabilidades. Entre estos óxidos solo hay uno que se puede preparar directamente que es el mas elevado, es decir, el óxido volátil ó ácido ósmico. Se obtienen los demas descomponiendo los cloruros correspondientes por un álcali.

1.º Óxido osmioso.

Se prepara vertiendo una disolucion de potasa cáustica en otra de cloruro doble osmioso y potásico, de cuya obtencion hablaremos al tratar de las sales de osmio. El líquido permanece diáfano en un principio, pero despues de algunas horas se deposita un polvo verde oscuro casi negro, que es el *hidrato osmioso*. El líquido tiene un color verde amarillento súcio, y existe en él cierta porcion de hidrato que se halla retenido por la potasa puesta en exceso. El hidrato osmioso precipitado contiene en combinacion cierta cantidad de potasa de la que no se le puede privar lavándole con agua. Si se espone este hidrato á el calor rojo da agua, pero no se desprende oxígeno ni ácido volátil; en contacto con el aire se oxida y volatiliza. Cuando se le calienta en union con los cuerpos combustibles, detona, y se reduce el osmio. El gas hidrógeno le reduce sin el auxilio del calor; en este caso hay formacion de agua y desprendimiento de calor. El hidrato osmioso se disuelve completamente

aunque con leñitud, en los ácidos, y forma disoluciones de color verde oscuro.

El óxido osmioso se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Osmio.	92,56.	1
Oxigeno	7,44.	1

Peso atómico, =1344,487; fórmula, =OsO ú Os.

2.º *Oxido sobreosmioso.*

Se prepara sobresaturando el ácido ósmico con el amoniaco, y esponiendo el líquido; que tiene un color dorado, á una temperatura de +40º á +60º; en cuyo caso se desprende nitrógeno, el líquido se vuelve pardo negruzco, y se deposita el óxido sobreosmioso; pero la mayor parte de éste queda disuelto en el amoniaco, y no se precipita sino durante la evaporacion: el óxido que resulta es negro, y despues de desecado pardo negruzco. Este cuerpo no es óxido sesquiosmioso puro, sino una combinacion de este con el amoniaco y agua. Si se le calienta, se esparce con desprendimiento de luz; se desprende nitrógeno y agua, y el metal queda reducido, si bien una parte considerable de él es arrastrada por el gas. Adquiere la propiedad de fulminar cuando se le hierve con potasa cáustica. Es poco soluble en los ácidos; las disoluciones tienen un color pardo amarillento, y le adquieren casi negro por corta que sea la cantidad de sal que contengan. El ácido fórmico no le reduce. Se disuelve tambien en los carbonatos alcalinos fijos; pero por este medio no se le puede separar el amoniaco. Cuando se evapora su disolucion y se la satura por un ácido, se puede precipitar el óxido por medio de la potasa cáustica, pero retiene aún amoniaco. El zinc y el hierro no precipitan este óxido de sus disoluciones en los ácidos.

El sobreóxido osmioso está compuesto de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Osmio.	89,24.	2
Oxigeno	10,76.	3

Peso atómico, =2788,973; fórmula, =Os²O³ ú Os.

3.º *Oxido ósmico.*

Se obtiene del cloruro doble ósmico y potásico, que se prepara mezclando el osmio en polvo con el cloruro potásico, y calentando el todo en una corriente de gas cloro. Se disuelve en agua la sal doble que resulta, y se la mezcla con carbonato potásico ó sódico. El líquido no se enturbia al momento, pero deja depositar poco á poco el óxido ósmico; sin embargo, si se le calienta, el óxido se precipita inmediatamente. La disolucion es de color pardo oscuro, y retiene una parte del óxido á favor de un exceso de carbonato potásico, pero si se la hierve se precipita casi todo el óxido. El precipitado parece que en un principio tiene un color pardo, pero despues de reunido es negro. Se halla combinado con cierta porcion de álcali, del que se le puede privar por medio del ácido clorohídrico diluido, sin que el óxido se disuelva. Se obtiené el óxido ósmico por la via seca, reduciendo el cloruro doble á polvo, mezclándole exactamente con carbonato sódico, y calentando la materia en una retorta. Se sublima un poco de ácido ósmico que se forma á espensas del aire que existe en el aparato, pero la mayor parte del óxido queda sin sufrir alteracion; despues se separan las sales por medio del agua, y el álcali por el ácido clorohídrico. Cuando el óxido está bien lavado se presenta bajo la forma de un polvo negro, y se le puede calentar hasta el rojo, al abrigo del aire, sin que esperimente alteracion; pero en el caso contrario se sobreoxida y volatiliza. El gas hidrógeno le reduce, sin el auxilio del calor. Calentado con los cuerpos combustibles, detona. Es insoluble en los ácidos; sin embargo constituye una oxibase susceptible de unirse estos en el acto de su formacion. Está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Osmio.	86,15.	1
Oxígeno.	13,85.	2

Peso atómico, =144,487; fórmula, =OsO² ú Os.

4.º *Acido ósmico ú óxido de osmio volátil.*

Se prepara quemando el osmio, ú oxidándole por medio del ácido nítrico. El medio mejor para obtenerle puro y en estado sólido consiste en soplar dos bolas, una próxima á otra, en un tubo de barómetro; en colocar el osmio metálico en una de ellas, y hacer pasar con lentitud una corriente de oxígeno por el tubo, calentando al mismo tiempo el osmio á la llama de una lámpara de alcohol. El osmio se convierte en ácido ósmico, que como es volátil se deposita en la otra bola, que ha de procurarse esté fria. Se dirige el gas oxígeno escedente por un tubito que contenga un poco de hidrato potásico húmedo, ó se le recoge en el amoniaco cáustico, á fin de absorber el gas ósmico que lleva consigo. Se obtiene tambien el ácido ósmico en estado sólido, fundiendo el osmio ó el osmiuro de iridio con nitro; mas en este caso la potasa del nitro retiene la mayor parte de él en combinacion. El osmiuro de iridio que se ha enrojecido en el gas oxígeno no da sino indicios de ácido ósmico.

El ácido ósmico en este estado, es incoloro y trasluciente. Cristaliza en largos prismas, cuya forma no se ha determinado aún. Tiene un olor sumamente acre y penetrante parecido al del cloruro de azufre; su vapor ataca los órganos olfáticos y respiratorios, y produce, aun en cortísima cantidad, una sensacion ardorosa en los ojos. Su sabor es acre y urente, y carece de acidez. Puesto sobre la mano, se ablanda como la cera, pero á una temperatura inferior á $+ 100^{\circ}$, se funde y forma un líquido diáfano como el agua, el cual, al solidificarse, se convierte en una masa cristalina. Si en este caso se aumenta un poco la temperatura, hierve, se sublima y condensa formando unas agujas largas y trasparentes. Se disuelve en bastante cantidad en el agua, aunque con lentitud. Se le puede fundir en el agua sin que por eso se disuelva con mas rapidez. La disolucion tiene el olor y sabor del ácido ósmico, pero no enrojece la tintura de tornasol. Es soluble en el alcohol y en el éter; las disoluciones que resultan son incoloras, se descomponen pasadas algunas horas, y depositan el osmio reducido. El ácido ósmico no se descompone cuando se diluye en agua la disolucion alcohólica ó se vierte éter en la acuosa. Muchas sustancias orgánicas, especialmente la grasa y las materias extractivas, reducen con bastante rapidez el ácido ósmico que se halla disuelto en estos líquidos. Por el contrario, no se reduce por el hidrógeno sin el auxilio del calor, como lo

hacen los grados inferiores de oxidacion. Ya he dicho anteriormente cómo debe procederse para estraer el osmio de el ácido ósmico por medio del hidrógeno. Echado sobre las aseuas, se reducee con detonacion. El mercurio, asi como los demas metales que esceden á este en afinidad, reducen el ácido ósmico por la via húmeda. Cuando se le mezcla con cualquier ácido, estos metales precipitan el osmio puro; pero si el líquido solo contiene ácido ósmico, el precipitado que resulta es una mezcla de osmio y de osmiato del metal de que se ha hecho uso para operar la reduccion.

El ácido ósmico no se combina con los ácidos; por el contrario, forma con las bases una clase particular de sales, que se denominan *osmiatos*. Sin embargo, su afinidad para con las bases es en lo general muy débil; por la via húmeda no desaloja el ácido carbónico de los carbonatos, y el calor le separa de sus combinaciones con la mayor parte de las bases. Solo los álcalis fijos son los que retienen al calor rojo una cantidad considerable de ácido ósmico; mas el agua pone ya en libertad parte de este último, de suerte que se le puede separar por la destilacion. Los osmiatos son amarillos, y en estado sólido tienen un color amarillo anaranjado. Cuando se absorbe el ácido ósmico gaseoso por el hidrato potásico, se obtiene una masa salina de color rojo oscuro, que se disuelve en el agua y la da un color amarillo de oro. Si se disuelve el ácido ósmico sólido en el amoniaco cáustico, parece como que se liquida y se ven aparecer unas gotas amarillas, que se convierten en una masa salina de color anaranjado. Esta sal despide al aire un olor de ácido ósmico bien pronunciado, y se disuelve en el agua, á la que comunica un color amarillo de oro; ya he dicho que se descompone cuando se la deja espuesta á una temperatura de $+40^{\circ}$ á $+60^{\circ}$. Si en una disolucion de ácido ósmico se vierte otra de potasa cáustica, el líquido se vuelve amarillo y pierde su olor; añadiendo entonces un ácido se consigue que desaparezca el color, y recobre el olor.

El ácido ósmico se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Osmio	75,672.	1
Oxígeno	24,328.	4

Peso atómico, =1644,487; fórmula, =OsO⁴ ú Os.

En los diferentes óxidos de osmio que acabamos de describir, los múltiplos de oxígeno son como los números 1, $1\frac{1}{2}$, 2 y 4. El múltiplo 3 que falta, es muy probable que exista tambien. En efecto, el osmio forma un cloruro correspondiente á dicho grado, cloruro que hasta el dia no se le ha podido obtener sino combinado con el cloruro amónico dando origen á una sal doble, de la que ha sido imposible extraer el óxido, porque al añadir un álcali, el amoniaco que queda en libertad le reduce inmediatamente al estado de óxido osmiooso.

Oxido azul de osmio.

El osmio forma un óxido azul, que en verdad no es un grado particular de oxidacion, y si mas bien una combinacion de otros dos grados, como sucede con los óxidos azules de molibdeno y de tungsteno. Tennant, que no conocia mas óxidos de osmio que el ácido ósmico, habia notado ya, que añadiendo á este ácido una infusion de agallas, el líquido tomaba pasado algun tiempo, un color azul oscuro. Se obtiene el óxido azul en mayor cantidad y de un modo mas seguro, mezclando una disolucion acuosa de ácido ósmico con el ácido sulfuroso; en cuyo caso el líquido toma despues de algunos instantes un color amarillo, luego se vuelve pardo y por último le adquiere azul oscuro tan puro como el de una disolucion de añil en el ácido sulfúrico. Llegado este caso, el ácido ósmico se halla totalmente descompuesto, y se puede evaporar la disolucion sin que se experimente pérdida. El ácido sulfuroso escedente se desprende en un principio y el compuesto azul se deseca despues y forma una masa grietada, pero todavía blanda, sin indicios de cristalización. Si despues que se ha desecado completamente se le trata con agua, esta disuelve mucho ácido sulfúrico teñido por un poco de óxido azul, pero la mayor parte de este permanece sin disolverse y se le puede lavar. Sin embargo, presenta la particularidad de que si despues de lavado, se le deja espuesto por algun tiempo al aire, estando aún húmedo, el agua separa de nuevo un poco del compuesto azul. La masa húmeda está formada de unas escamas clásticas, que por la desecación se contraen mucho, adquieren lustre, y toman el color cobrizo que tiene el añil sublimado. Si se mezcla la combinacion azul, estando todavía húmeda, con los carbonatos ó los hidratos alcali-

nos, no se forma ningun precipitado ; pero despues de haber experimentado la accion de los álcalis, el ácido clorohídrico la precipita en su máyor parte : la porcion que queda disuelta en el ácido dá á este un color pardo semejante al del cloruro osmioso. Si se somete á la destilacion el compuesto azul, despues de lavado y desecado, produce primero agua, luego un poco de ácido ósmico, y por último se sublima en bastante cantidad una materia azul ; en la retorta queda osmio dotado de lustre metálico, el cual conserva la forma de los fragmentos que se han introducido en ella. La materia azul sublimada contiene mucho ácido sulfúrico. Se sublima siempre un cuerpo semejante cuando se mezcla el osmio con azufre, y se les calienta en el gas oxígeno. Si se calienta en el gas hidrógeno el óxido azul seco preparado por medio del ácido sulfuroso, da agua, ácido sulfúrico acuoso, gas sulfido hidrico y osmio mezclado con azufre. Se puede precipitar el osmio de la disolucion ácida azul por medio del zinc ó del hierro ; pero el precipitado que resulta contiene azufre, y el líquido retiene tenazmente una parte del osmio.

SULFUROS DE OSMIO.

El azufre tiene mucha afinidad para el osmio. Cuando se destila una mezcla de azufre y osmio, el primero de estos cuerpos se volatiliza, pero á lo último de la operacion el osmio se enciende, experimenta una viva combustion y se convierte en sulfuro. Si se le enrojece en una corriente de gas hidrógeno, este adquiere el olor del sulfido hídrico ; pero es difícil privar al osmio de las últimas porciones de azufre, para lo que se necesitan muchas horas. Segun parece el osmio forma tantos sulfuros como óxidos. El gas sulfido hídrico descompone todos los cloruros que corresponden á los cuatro primeros grados de oxidacion, y forma sulfuros que se asemejan bastante entre si. Estos sulfuros, cuyo color es pardo amarillento oscuro, son algo solubles en el agua, á la que dan un color amarillo oscuro. Por lo tanto, el gas sulfido hidrico no puede precipitar completamente el osmio de sus cloruros. Cuando se precipita un cloruro por el gas sulfido hídrico, el líquido, despues de aclarado, tiene á veces un hermoso color rojo, debido al cloruro ósmico, sal que se descompone con suma dificultad por dicho gas ; pero si se satura el líquido con sulfido hídrico, y se le

espone por espacio de veinte y cuatro horas en un frasco bien tapado, á una temperatura de $+50^{\circ}$ á $+70^{\circ}$, el cloruro ósmico se descompone tambien y se precipita sulfuro ósmico. El sulfuro, el sesquisulfuro, el bisulfuro y el trisulfuro de osmio, parece son sulfobases. El ácido nítrico diluido les disuelve y convierte en los sulfatos correspondientes; pero si está concentrado, y sobretudo cuando se auxilia la acción por medio del calor, les transforma en ácido ósmico y en bisulfato ósmico.

Cuando se hace pasar una corriente de gas sulfido hídrico por una disolucion de ácido ósmico, esta adquiere casi al momento un color pardo negruzco, y no se aclara á no ser que se añada un ácido; en cuyo caso se precipita todo el sulfido ósmico, y el líquido queda incoloro. El sulfido ósmico es negro despues de desecado. Espuesto en vasos destilatorios á un calor fuerte, abandona primero azufre, y despues, cuando llega á cierta temperatura, deflagra con viveza, fenómeno que va acompañado de una leve decrepitation, y el sulfido adquiere un color gris y lustre metálico. Si se ejecuta este experimento en el vacío, no se nota alteracion en el barómetro, lo que demuestra que no se desprende gas alguno. El sulfuro de osmio con lustre metálico que se obtiene por este medio, no llega á perder la mitad del azufre que contenia en estado de sulfido; retiene todavia 28,78 por ciento, y parece ser una combinacion de sulfido ósmico con el sulfuro ósmioso en una proporcion tal, que los dos sulfuros contienen la misma cantidad de osmio.— El sulfido ósmico se disuelve en frio en el ácido nítrico diluido, y se forma bisulfato ósmico; si se separa el ácido nítrico por la destilacion, se produce á la vez un poco de ácido ósmico y el sulfato queda en la retorta. El sulfido ósmico es insoluble en los álcalis cáusticos y en los carbonatos y sulfhidratos alcalinos. Todavia no se ha ensayado si se combina por la via seca con las sulfobases, y se forman sulfoosmiatos.

La composicion de las combinaciones del osmio con el azufre es como sigue. El *monosulfuro de osmio* está formado de:

En cien partes.

En átomos.

Osmio 86,08

Azufre 13,92

Peso atómico, = 1445,652; fórmula, = OsS ú Os .

El *sesquisulfuro de osmio* está constituido de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Osmio.	80,48	2
Azufre	19,52	3

Peso atómico, = 3092,468; fórmula, = Os_2S_3 ú Os .

El *bisulfuro de osmio* está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Osmio.	75,57	1
Azufre.	24,43	2

Peso atómico, = 1646,817; fórmula, = OsS_2 ú Os .

El *trisulfuro de osmio*, se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Osmio	67,34	1
Azufre	32,66	3

Peso atómico, = 1847,982; fórmula, = OsS_3 ú Os .

El *sulfido ósmico* está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Osmio	60,73	1
Azufre	39,27	4

Peso atómico, = 2049,147; fórmula, = OsS_4 ú Os .

El sulfuro que se obtiene por la calcinacion en vasos cerrados es $\text{Os} + \text{Os}$, o lo que es mas probable, una combinación particular formada de 2 átomos de metal y 5 de azufre, = Os .

Quando se fija la atención en los diferentes fenómenos que ofrecen el ácido ósmico y los óxidos inferiores que forma el osmio; por ejemplo, cuando se considera que estos se reducen por solo su contacto con el gas hidrógeno y sin el auxilio del calor, interin que el ácido ósmico que contiene mayor cantidad de oxígeno, se le puede destilar en dicho gas sin que esperimente alteracion, es preciso admitir como probable que el osmio se halle en el ácido ósmico en un estado alotrópico diferente del que se encuentra en los óxidos, y que debe existir en el mismo estado en el polvo me-

metálico azul sumamente combustible; que se obtiene reduciendo el ácido ósmico por el ácido fórmico. De esto se sigue que en el sulfido ósmico debe hallarse en la misma modificacion alotrópica, lo que explica el fenómeno de ignición que se manifiesta cuando el sulfido pierde azufre á una temperatura elevada, y se convierte en un grado inferior de sulfuracion, al mismo tiempo que el metal pasa á otro estado alotrópico.

Fosfuro de osmio.

Quando se calienta el osmio hasta el rojo naciente en una atmósfera de fósforo; se combinan ambos cuerpos con desprendimiento de luz. Si se calcina fuertemente el compuesto que resulta; aparece de color blanco y con lustre metálico, pero si no se le ha calentado hasta el rojo, es negro; mas se vuelve gris y adquiere aspecto metálico cuando se le frota. Algunas veces se enciende espontáneamente cuando se le espone al aire, y se quema sin llama y sin que se perciba olor de ácido ósmico, dejando por residuo fosfato osmioso. Si se trata esta sal en frio por el ácido nítrico se disuelve una parte de ella, y el líquido toma un color verde; pero en caliente se forma ácido ósmico.

Aleaciones de osmio.

Son poco conocidas. Tan solo se sabe que cuando se funde el osmio con algunos metales, se combina con ellos, y estos no pierden su ductilidad si la proporcion de osmio no es muy considerable. Estas aleaciones se disuelven en el ácido nítrico y en el agua régia, en cuyo caso el osmio se acidifica y se le puede destilar. Solo conocemos una aleacion de osmio con los metales que quedan descritos, que es la que forma con el oro, la cual es muy dúctil.

3.º DEL IRIDIO.

Este metal fué descubierto por Tennant al mismo tiempo que el osmio. Se halla combinado con este último, pero hace tambien parte de los granos del mineral de platino; estos se disuelven en el agua régia, y el iridio queda en gran parte bajo la forma de un polvo negro, el cual se puede adquirir en el dia á un precio moderado, especialmente en la fábrica de afinacion de platino de S. Petersburgo. La mina de platino de Nischne-Tagilsk, en el Oural,

que es la que contiene mas, da de 3 á 5 por ciento de su peso del metal que nos ocupa.

Se obtiene del osmiuro de iridio despues de haber separado el ácido ósmico por medio de la destilacion, como ya queda dicho; sin embargo, el procedimiento para estraerle varía segun las circunstancias.

1.º En los granitos esféricos, cuya densidad es de 15,78, que quedan despues de la disolucion de los diversos minerales de platino, el osmiuro de iridio se halla mezclado con hierro cromado y hierro titanífero, que ha sido imposible separar completamente. Lo mas conveniente en este caso, es tratar la masa calcinada con nitro, por un exceso de ácido elorohídrico, y desalojar por la destilacion el ácido ósmico. Despues de haber concentrado el líquido por este medio, se mezcla la masa con una cantidad de agua suficiente para poderla echar sobre un filtro, y cuando se ha agotado, se lava el residuo con alcohol de 60 centesimales, operacion que se continúa hasta tanto que el líquido que pasa deja de tener un color verdoso: este contiene principalmente en disolucion, el hierro, el cromo y el titano, con una corta cantidad de iridio. Se puede separar este metal, evaporando el alcohol, diluyendo el residuo en agua, hirviendo el líquido por mucho tiempo, por cuyo medio se precipita el ácido titánico, y digiriéndole con zinc puro que le precipita.

Se trata con agua hirviendo la masa que se ha lavado con alcohol, por cuyo medio se disuelve el cloruro irídico-potásico. Se evapora la disolucion hasta sequedad, se mezcla la sal con el doble de su peso de carbonato potásico y se calienta la materia en un crisol de plata hasta que principie á fundirse (1). En esta operacion se obtiene cloruro potásico y óxido sobreirídoso, que se lava con agua. Cuando el óxido principia á atravesar el filtro, lo que ocurre ordinariamente, se añade un poco de cloruro amónico á el agua de locion. El óxido de iridio obtenido por este medio rara vez es puro. Contiene platino, óxido ródico, tal vez óxido paládico y casi siem-

(1) No se debe hacer uso de los crisoles de platino, porque puede ocurrir que antes que se descomponga la sal por el álcali, el platino convierta una parte en cloruro irídico y platinoso; sin embargo se evita esta reaccion, cubriendo la superficie interior del crisol con una capa de álcali seco.

pre óxido ósmico. Se le trata por el agua régia que disuelve el platino; se le mezcla con cuatro veces su peso de bisulfato potásico anhidro; se funde la materia, y se la mantiene en este estado por espacio de una hora en un crisol bien tapado. El bisulfato potásico disuelve el rodio y el paladio, y toma un color pardo oscuro, que pasa á amarillo por el enfriamiento. Esta operacion se repite con nuevas porciones de sal hasta tanto que deja de colorearse. Finalmente, se lava el óxido de iridio con agua hirviendo, y se le reduce; bien sea esponándole á un calor fuerte sin la adición de otro cuerpo, ó por el hidrógeno á una temperatura menos elevada.

2.º Wöehler ha dado un método mas fácil y mas ventajoso para estraer el iridio y el osmio de la materia pulverulenta que queda, cuando se disuelve el mineral de platino en el agua régia. Se mezcla este residuo con un peso igual al suyo de sal comun decrepitada y finamente pulverizada, y se introduce la materia en un tubo de vidrio ancho y largo; se la calienta hasta un calor rojo poco intenso y se hace pasar una corriente de cloro gaseoso, la que no se suspende en tanto que el gas es absorbido por la masa. En esta operacion el cloro no ataca el titanuro de hierro, pero se forma cloruro sódico-iridico y cloruro sódico-ósmico, y á espensas de la humedad del cloro, mucho ácido ósmico que se desprende, el cual se puede recoger, haciéndole llegar á el amoniaco ó en un recipiente que con este objeto se adapta al tubo. En seguida se trata por el agua el contenido en el tubo, que disuelve las sales dobles, adquiere un color pardo rojizo intenso, y deja el titanuro de hierro y otras materias. La disolucion contiene mucho ácido ósmico, procedente del cloruro ósmico descompuesto: se separa primero el ácido, destilando parcialmente el líquido decantado y recogiendo el producto en el amoniaco. Despues de filtrar el líquido que queda, se le mezcla con un exceso de carbonato sódico, se evapora la materia hasta sequedad y se calcina débilmente el residuo. Este consiste entonces en óxido sobreiridioso y cloruro sódico; el último de estos cuerpos se separa por medio del agua. El óxido sobreiridioso contiene todavia una cantidad notable de hierro y ademas osmio y sosa. Se le reduce al estado metálico por medio de una corriente de hidrógeno, y despues se separa el hierro y la sosa, tratándole con ácido clorohídrico concentrado. En este tratamiento, el residuo del mineral de platino pierde en general de un 25 á un 30 por ciento de su

peso, pero no queda apurado, y por otro tratamiento con la mitad de su peso de cloruro sódico y la corriente de cloro pierde todavía de 5 á 7 por ciento, que consisten en iridio, osmio y hierro. Después de estas operaciones se pueden separar algunos centésimos de platino por el agua régia. Este residuo contiene ordinariamente un poco de plata en estado de cloruro, del que se le puede privar por medio del amoniaco.

3.º Cuando se opera con el osmiuro de iridio puro, que tiene un peso específico de 18,644, y que se presenta las mas veces en laminitas algun tanto crecidas, cristalinas y muy brillantes, no hay que temer la presencia de los cuerpos estraños de que hemos hablado. Después de calcinar el osmiuro de iridio con nitro, se añade á la masa ácido nítrico en exceso, y se destila el ácido ósmico en baño de maria. El ácido nítrico disuelve muy poco iridio, pero se apodera de la potasa. Se disuelve el nitrato potásico y el de iridio en agua; la que toma un hermoso color purpúreo, pero poco intenso, y contiene casi siempre en disolucion nitrato iridoso. Si se desaloja el exceso de ácido por la evaporacion, el líquido se colora fuertemente y se vuelve verde oscuro; se puede precipitar el óxido de iridio calentando el líquido á un calor suave.

El óxido de iridio obtenido por el ácido nítrico, después de haberle lavado cuidadosamente, se le trata por el ácido clorohídrico concentrado; se desprende cloro, y el líquido toma siempre un color verdoso. Hirviéndole adquiere poco á poco un color pardo y se desprende siempre cloro: este proviene de la reaccion que ejerce el ácido nítrico que retiene el óxido de iridio. Se filtra la disolucion, se lava bien el residuo y se añade cloruro amónico á el líquido filtrado; en el que pasado algun tiempo se deposita cloruro doble iridico y amónico que tiene un color negro; se evapora hasta sequedad el líquido que se ha vuelto verde oscuro, el cual contiene en este caso cloruro doble iridoso y amónico. Ambos cloruros dan, cuando se les espone á una temperatura elevada, sal amoniaco, ácido clorohídrico y gas nítrógeno, y dejan iridio metálico.

El residuo que queda después del tratamiento por el ácido clorohídrico, contiene osmiuro de iridio no descompuesto, así como tambien óxido de iridio en estado insoluble, y frecuentemente combinado con sílice, que procede de la retorta, la cual se puede separar en su mayor parte hirviéndole con carbonato potásico. Es pre-

ciso calcinarle de nuevo con nitro y repetir la operacion otra vez. Por lo comun hay necesidad de reducirle á polvo mas fino.

El iridio que se obtiene por cualquiera de estos métodos, rara vez se halla exento de osmio; metal que retiene con mucha tenacidad. El mejor medio para descubrir su presencia consiste en colocar un poco de iridio metálico en el borde de una lámina de platino, que se calienta en la parte exterior de la llama de una lámpara de alcohol; la llama brilla en este caso por un instante, como he dicho al tratar del osmio. Si se coloca en seguida la lámina en medio de la llama, se reduce el metal y ofrece el fenómeno ya indicado cuando se la calienta en el borde de esta: el que se puede reproducir muchas veces. Para obtener el iridio completamente exento de osmio, es preciso esponerle á la accion del calor en una corriente de gas de cloro; por cuyo medio se combina con este cuerpo y queda en estado de cloruro iridoso, y el cloruro ósmico se desprende con el cloro escedente. Si el gas cloro está húmedo, la mayor parte del osmio se desprende en estado de óxido ósmico, y el cloro se transforma en ácido clorohídrico. Hecho esto, se puede reducir el cloruro iridoso, bien sea por medio del gas hidrógeno á un calor suave, ó esponiéndole solo á una temperatura muy elevada.

El iridio que se obtiene por los medios indicados se presenta bajo la forma de un polvo metálico de color gris, enteramente semejante á el platino que queda cuando se descompone por el fuego el cloruro platínico-amónico. Es uno de los cuerpos mas refractarios que se conocen. A la temperatura á que se liquida el platino, el metal que nos ocupa no ofrece el menor indicio de fusion; únicamente se contrae un poco, toma un color blanco de plata y adquiere mas lustre. Cuando se le calienta sobre arcilla refractaria á la llama del soplete de gas hidrógeno y oxígeno, se introduce en la arcilla fundida, sin alterarse por la accion de esta ni por la temperatura elevada. Children respuso el iridio á la accion de la descarga de su colosal batería eléctrica, y llegó por este medio á obtener un glóbulo fundido, de color blanco y muy brillante, pero todavía algo poroso. Halló que el peso específico de este glóbulo era 18,68. He observado que la densidad del iridio pulverulento, obtenido calcinando fuertemente el óxido, era de 15,683. Bunsen ha hecho ver que se puede fundir el iridio sobre el carbon á la llama producida

por el oxígeno é hidrógeno, tal como se la obtiene en los aparatos de que se hace uso ordinariamente para calentar los cilindros de cal, destinados á las representaciones microscópicas. El peso específico del metal fundido se halló todavía mas bajo, á saber; 15,93. Sin embargo, nos encontramos en el mismo caso que con el platino: se reduce silice por medio del carbon y se obtiene un metal mas fusible que contiene silicio. El iridio existe en estado nativo combinado próximamente con $\frac{1}{5}$ de platino, y en esta combinacion posee, segun G. Rose, un peso específico de 22,80, que es el del platino. Dedúcese de esto, que el iridio fundido y compacto debe tener el mismo peso específico que el platino. G. Rose ha hallado ademas este compuesto natural cristalizado bajo la forma hexaédrica que pertenece al platino (y tambien al hierro). Resulta de esto, segun parece, que estos dos metales son isomorfos; pero como la combinacion del iridio con el osmio, como ya hemos visto al hablar del último, tiene la forma de un dodecaedro hexagonal, el iridio debe ser dimorfo; y como el osmio, el iridio y el platino, como veremos mas adelante, son isomorfos en sus cloruros, es muy probable que esta isomorfia vaya acompañada de dimorfia en los tres cuerpos, lo que podria indicar tambien dos estados alotrópicos. Segun Regnault, el calorífico específico del iridio es 0,03683. Aunque no se puede fundir ni forjar el iridio; se le obtiene con facilidad en pedazos coherentes: para esto se toma el óxido sobreiridioso, tal como se obtiene cuando se calcinan los cloruros dobles con el carbonato potásico; se le lava primero con agua y despues con ácido clorohídrico, y se le comprime fuertemente entre dos hojas de papel sin cola, estando todavía húmedo; la masa que resulta, despues de desecada, se la reduce esponiéndola á una temperatura muy elevada. Conserva su forma y adquiere tal cohesion que se la puede pulimentar, pero es imposible estenderla con el martillo; por el contrario se reduce á polvo. Cuando el iridio contiene platino se puede forjar y es algun tanto maleable. Este metal despues que ha experimentado una fuerte calcinación, en cuyo caso aparece blanco y lustroso, no se altera cuando se le espone al fuego, ni se disuelve en los ácidos. El que ha sido reducido á una temperatura baja por medio del gas hidrógeno, se oxida lentamente cuando se le calienta hasta el rojo, y digeriéndole en agua régia comunica á esta un color pardusco. Cuando se halla combinado con el platino ú otro metal, se

disuelve en bastante cantidad en el agua régia, al mismo tiempo que el metal á que se halla unido.

Se conocen varios métodos para reducir el iridio por la via húmeda: 1.º Si se disuelve el sulfuro de iridio en ácido nítrico, se evapora el líquido en baño de maría hasta sequedad, y despues de haber disuelto en alcohol concentrado el sulfato que queda, se digiere la disolucion por espacio de algunos dias á un calor suave, el iridio se precipita bajo la forma de un polvo negro tan ténue, que no se le puede obtener mas dividido por ningun otro medio. 2.º Cuando despues de haber mezclado el cloruro sobreiridoso con formiato sódico, se digiere el todo á un calor suave, interin hay produccion de ácido carbónico, el iridio se precipita en copos negros y ligeros. En este experimento puede tambien hacerse uso de los cloruros dobles, pero entonces la operacion marcha con mucha mas lentitud. 3.º Digeriendo el óxido sobreiridoso con ácido fórmico, mientras dura el desprendimiento de ácido carbónico. El iridio obtenido por este medio se presenta bajo la forma de un polvo que carece completamente de aspecto metálico, y se asemeja mucho á los polvos de imprenta. Este polvo ennegrece los cuerpos como los polvos de imprenta, condensa los gases en sus poros al modo que el carbon, inflama el gas hidrógeno, y posee esta propiedad en mayor grado que el obtenido por medio del cloruro amónico-irídico; finalmente, se disuelve en el agua régia con tanta facilidad como el platino muy dividido. Esto parece demostrar de un modo evidente que el iridio se halla en otra modificacion alotrópica, por lo cual difiere del que se obtiene por la calcinacion, ó del que queda despues de disolver el mineral de platino.

Existen dos métodos principales para hacer soluble el iridio. El primero consiste en calcinarle con hidrato potásico, con nitro ó con una mezcla de ambos cuerpos; se obtiene en este caso una combinacion de potasa y óxido sobreiridoso, el cual separado de la potasa, se puede combinar con los ácidos por la via húmeda. El otro método consiste en reducirle á polvo fino, mezclarle bien con un peso igual al suyo de cloruro potásico ó sódico y enrojecer ligeramente la mezcla en medio de una corriente de gas cloro. El cloro se une en este caso al metal y forma un cloruro doble irídico y potásico ó sódico, soluble en el agua. En esto está fundado, como hemos dicho pág. 47, el procedimiento que se emplea para hacer so-

lubles el iridio y el osmiuro de iridio que quedan como residuo, cuando se disuelve el mineral de platino.

El átomo de iridio pesa 1233,499, y se representa por el signo Ir.—Tennant derivó su denominacion de la propiedad que tiene este metal de producir disoluciones de todos los colores del arco iris. Efectivamente las forma rosáceas, de color rojo oscuro, amarillas, verdes, azules y purpúreas; de suerte que la denominacion está bien aplicada.

ÓXIDOS DE IRIDIO.

El iridio forma cuatro óxidos que se obtienen descomponiendo los cloruros respectivos por medio de un álcali, los cuales corresponden á los cuatro primeros óxidos de osmio.

1.º *Oxido iridioso.*

Se prepara poniendo en digestion el cloruro iridioso que se forma cuando se calienta el iridio en el gas cloro, con una disolucion no muy concentrada de hidrato potásico. El óxido se presenta bajo la forma de un polvo negro y pesado, y el álcali se tiñe de color de púrpura y algunas veces de azul puro; lo que es debido á el óxido iridioso que se disuelve. El óxido iridioso lavado contiene potasa que se puede separar por medio de un ácido, porque en este estado es insoluble en los ácidos. Esta propiedad parece indicar que posee dos estados isoméricos; en razon á que se le puede obtener tambien en otro que se disuelve fácilmente en ellos. Si se precipita una disolucion de cloruro iridioso potásico ó sódico por el carbonato potásico ó sódico, se obtiene un precipitado voluminoso de color gris, que tira á verde, que es el *hidrato iridioso*; es preciso poner el menor exceso posible de álcali, porque se disuelve el hidrato y forma con él una disolucion amarillo-verdosa. Se disuelve tambien en los ácidos, cuyas disoluciones tienen un color gris verdoso sucio, y constituyen una clase particular de oxisales. Este hidrato pierde el agua cuando se le espone al fuego, pero no abandona el oxígeno á el calor rojo. El óxido iridioso, despues de calcinado, es insoluble en los ácidos. Está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Iridio.	92,5.	1
Oxígeno.	7,5.	1
Peso atómico, =1233,499; fórmula, =IrO ó Ir.		

2.º *Oxido sobreiridoso.*

Este óxido es el que forma el iridio de preferencia. Se obtiene calcinando el metal, bien sea solo ó bien con hidrato potásico ó nitro. El mejor método para obtenerle consiste en mezclar el cloruro doble irídico y potásico con dos veces su peso de carbonato potásico, en introducir la materia en un crisol de plata ó de porcelana y esponerla á el calor rojo naciente. Se forma cloruro potásico, y se desprende ácido carbónico y una cuarta parte del oxígeno de la potasa; las otras tres cuartas partes se combinan con el iridio. Disolviendo las sales en agua, queda el óxido sobreiridoso bajo la forma de un polvo muy fino de color negro azulado; este polvo, como ya he dicho, pasa fácilmente al través del filtro cuando se le lava. En este estado contiene un poco de potasa de la que no se le puede privar por el agua; pero se consigue esto fácilmente por medio de un ácido cualquiera. Cuando despues de haberle lavado bien se le deseca, es negro. Resiste el calor rojo cereza sin perder oxígeno, pero se reduce á una temperatura superior á la que se funde la plata. El gas hidrógeno le reduce sin auxiliar su accion por el calor; lo que parece es debido á que el óxido sobreiridoso posee, del mismo modo que el metal, la propiedad de combinar el hidrógeno con el oxígeno, por cuya reaccion se calienta lo suficiente para reducirse por el hidrógeno. Los cuerpos combustibles le reducen con una detonacion violenta. Es enteramente insoluble en los ácidos, ó inatacable hasta por el bisulfato potásico fundido y enrojecido. El iridio metálico que no ha experimentado una temperatura muy elevada, se oxida á espensas del ácido sulfúrico del bisulfato, pero sin disolverse.

Quando se trata por la sosa ó la potasa el cloruro sobreiridoso, ó una de las sales dobles que constituye con el potasio ó el sodio, se obtiene el *hidrato sobreiridoso* bajo la forma de un precipitado pardo voluminoso que contiene álcali en combinacion, y del que no se le puede separar por medio de las lociones. Si se hace uso del amoniaco para precipitarle, retiene cierta porcion de este álcali y posee la propiedad de hacer esplosion cuando se le calienta; pero esta se efectúa casi siempre sin ruido y únicamente la masa se halla lanzada con violencia en todos sentidos ó bien se sale de la retorta;

la porcion que se puede reunir es iridio reducido. El hidrato sobreiridoso que contiene álcali es soluble en los ácidos y forma oxisales particulares, cuyas disoluciones tienen algunas veces un color pardo tan oscuro, que se asemejan mucho á una mezcla de agua y sangre venosa.

El óxido sobreiridoso se combina con las bases salificables, pero la combinacion saturada no se puede obtener por otro medio que por la via seca. Si se calienta hasta el rojo blanco y en contacto con el aire, una mezcla de iridio y carbonato potásico, se oxida el metal, desaloja el ácido carbónico y la sal adquiere un color amarillo ó amarillo pardusco. Si en vez del iridio se hace uso del óxido, se le puede calcinar ligeramente con el carbonato potásico sin que los dos cuerpos se combinen. El mejor medio para obtener esta combinacion consiste en fundir el metal con nitro á el calor rojo blanco. El compuesto se disuelve en una pequeña cantidad de agua templada; pero en la disolucion que tiene un color amarillo pardo, se precipita mucho óxido cuando se la diluye en agua y abandona á sí misma; ó cuando se la hierve. No se debe filtrar la disolucion alcalina, á causa de que el papel toma un color verdoso y convierte el óxido sobreiridoso disuelto en óxido iridoso, que al poco tiempo obstruye completamente los poros del filtro.

El óxido sobreiridoso está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Iridio	89,16	2
Oxígeno	10,84	3

Peso atómico, =2766,998; fórmula, = Ir^2O^3 ó Ir.

3º. *Oxido iridico.*

Hasta el presente no se ha conseguido obtener aislado este óxido: parece que se disuelve tanto en los carbonatos alcalinos como en los álcalis cáusticos. Cuando se hierve una disolucion de cloruro iridico-potásico con carbonato potásico, se precipita con efervescencia un óxido negro, que es óxido sobreiridoso. Aunque no se ha podido aislar el óxido iridico, sabemos que forma oxisales particulares de color amarillo oscuro, solubles en el agua, á la que comunican un color amarillo ó amarillo pardusco, las cuales no dan precipitado por los álcalis.

El óxido irídico está constituido por:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Iridio	86,05.	1
Oxígeno	13,95.	2

Peso atómico, = 1433,499; fórmula, = IrO^2 ó Ir .

4.º *Oxido sobreirídico.*

Quando se calcina el osmiuro de iridio, el mas puro, con nitro, y en vez de tratar la masa primero con ácido nítrico, como queda dicho se la somete en seguida á la accion reunida de los ácidos clorohídrico y nítrico, se obtiene, despues de desalojar el ácido ósmico y el ácido nítrico puesto en exceso, una masa salina que, separada del residuo que ha quedado por disolver, evaporada hasta sequedad y tratada por un poco de agua, cede primero á este líquido el cloruro potásico que forma una disolucion casi incolora. La segunda porcion de agua se tiñe de color de rosa, y tratando la materia varias veces con nuevas porciones de agua, se pueden obtener primero disoluciones de color de rosa y despues de color rojo amarillento. En esta operacion se forman dos sales dobles de iridio y de potasio, ambas insolubles en una disolucion saturada de cloruro potásico; pero una de ellas, la que da á las disoluciones el color de rosa, se disuelve en un líquido menos saturado de cloruro potásico, en tanto que la otra puede decirse que es insoluble en un líquido que contiene este cloruro. Esta última sal, que constituye la mayor parte de la masa, es el cloruro doble irídico y potásico, y la otra el cloruro sobreirídico-potásico. Mezclando la disolucion acuosa de esta sal con otra de carbonato potásico ó sódico, se enturbia ligeramente; pero esponiéndola á un calor suave, se precipita un hidrato gelatinoso, el cual, cuando se le echa sobre un filtro, aparece amarillo pardusco ó verdoso, y se asemeja tanto á el hidrato ródico que se separa en las mismas circunstancias de las sales ródicas, que no se puede distinguir á la simple vista. El líquido alcalino que atraviesa el filtro contiene un poco de hidrato en disolucion, al que es debido su color amarillento. El hidrato lavado contiene álcali, del que no se le puede privar por las lociones

el cual existe en la proporción conveniente para formar una sal doble, cuando se le disuelve en el ácido clorohídrico. Si se calienta el hidrato seco en un aparato destilatorio, se descompone con una especie de decrepitación instantánea y se halla lanzado del vaso; al mismo tiempo se observa un desprendimiento repentino de vapor acuoso y de oxígeno. Cuando se trata el hidrato, estando todavía húmedo, por el ácido clorohídrico, se obtiene una disolución amarilla, y únicamente cuando principia á desecarse la sal toma el color rojo que le es propio. Todavía no se ha examinado cómo se conduce el óxido sobreirídico con los oxácidos. Está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Iridio.	80,435	1
Oxígeno.	19,565	3

Peso atómico, =1533,499; fórmula, = IrO^3 ó Ir.

Oxido azul de iridio.

Los químicos que primero estudiaron el iridio, anunciaron que este metal formaba un óxido azul, que constituía un grado particular de oxidación; el cual, según parece, es un compuesto de los óxidos irídico y sobreirídico, porque es el resultado de la desoxidación parcial de las disoluciones que contienen óxido sobreirídico ó hidrato potásico, con el cual se hierve el cloruro irídico; esta combinación adquiere unas veces un hermoso color azul y otras un bello púrpura. Estos colores parecen provenir de que los dos óxidos indicados se combinan en dos proporciones. Se obtienen los mismos colores combinando juntamente los cloruros irídico y sobreirídico; pero no es fácil indicar las circunstancias que determinan la formación de estos compuestos, porque no se les puede producir á voluntad. Se puede obtener constantemente la combinación azul vertiendo amoníaco en la disolución de un cloruro irídico doble, y digiriendo la mezcla á un calor suave hasta tanto que se volatilice la mayor parte del amoníaco. En este caso se observa que el óxido azul se precipita casi completamente, el cual se puede recoger sobre un filtro. Si en vez de filtrar la disolución se la evapora, desaparece el color azul, y se obtiene una subsal doble de cloruro iri-

dioso y amoniaco. El óxido azul se disuelve en los ácidos, especialmente en el ácido clorohídrico, cuyas disoluciones tienen un hermoso color azul oscuro. Siempre contiene álcali; el que ha sido precipitado por el amoniaco, decrepita fuertemente cuando se le espone al fuego, y algunas veces se reduce con esplosion. El cloruro sobreiridoso y potásico produce algunas veces cuando se le deseca, cloruro irídico y potásico mezclado con una sal de color azul oscuro ó azul verdoso, que se puede separar por medio del agua del cloruro doble irídico, porque este último es menos soluble; de cuya disolucion se puede precipitar el óxido azul por la potasa cáustica. Las proporciones de los óxidos iridoso y sobreiridoso que dan origen á los compuestos purpúreo y azul son desconocidas, pero es probable que sean las mismas que en las combinaciones azules de molibdeno y de tungsteno.

Los químicos que, como ya hemos dicho, estudiaron en un principio el iridio, hacen mencion de combinaciones incoloras que se forman, segun ellos, cuando se mezcla una disolucion coloreada de iridio, con sulfato ferroso, ácido sulfuroso ó el amoniaco. Estas aserciones parece están fundadas en que las disoluciones de los cloruros coloreados pueden estar muy poco saturadas y tener sin embargo un color perceptible: los reactivos indicados les hacen pasar á sales iridiosas, que son verdosas, pero que tienen un color amarillento cuando están diluidas y no coloran absolutamente una cantidad mayor de líquido; al menos no he podido conseguir por otros medios las combinaciones incoloras de iridio. Por lo que toca á la accion simultánea del ácido sulfuroso y el amoniaco, es probable que estos cuerpos ejerzan la misma influencia sobre las disoluciones de iridio que sobre las sales de plátino, que dan origen en tal caso á sulfitos incoloros; pero esto no se ha examinado en el iridio.

SULFUROS DE IRIDIO.

El iridio se une á el azufre con un leve desprendimiento de luz, cuando se le calienta hasta el rojo naciente en el azufre gaseoso; pero por este medio solo se satura de azufre de un modo incompleto. Si se mezcla iridio pulverulento con carbonato potásico y azufre, se calienta la materia y se la hace que permanezca por algun tiempo en estado de fusion ígnea, despues de ha-

berse formado el hígado de azufre, se observa cuando se trata la masa, despues de enfiada, con agua, que esta disuelve una combinacion de sulfuro de iridio con sulfuro alcalino. La disolucion es verde, y cuando se la trata por un ácido, precipita sulfuro de iridio. La combinacion se produce con mas facilidad por la via húmeda cuando se descompone la disolucion de un cloruro por medio del gas sulfido hídrico; se obtiene en este caso un sulfuro correspondiente al cloruro empleado. A los sulfuros obtenidos por este medio se les conoce como á los óxidos, con los nombres de sulfuros irídioso, sobreirídioso, etc.; las diferencias que existen en sus propiedades no han sido estudiadas. El cloruro sobreirídico de color de rosa, es el mas difícil de precipitar. Cuando se halla en una disolucion con otros cloruros de iridio, se pueden precipitar estos por medio del gas sulfido hídrico, y por la filtracion se obtiene un líquido de color de rosa. Si se satura este líquido con el gas sulfido hídrico y se le espone en un frasco bien tapado á una temperatura de $+60^{\circ}$, se precipita igualmente el sulfuro sobreirídico.

Los sulfuros sobreirídioso, irídico y sobreirídico, tienen un color pardo oscuro con viso amarillento. Cuando se les lava, se disuelven en el agua pura, á la que comunican un color amarillo; hé aquí por qué es preciso lavarles con una disolucion de sal amoniaco ó con agua acidulada. Por la desecacion no se vuelven ácidos como el sulfuro platínico, ó al menos no lo hacen hasta el punto de atacar el papel sobre que se hallan colocados. Sometidos á la destilacion producen agua, ácido sulfuroso (prócedente de un principio de acidificacion que experimenta el azufre interin se deseca) y azufre; queda un sulfuro gris, que tiene lustre metálico y se asemeja al sulfuro plúmbico; el cual no abandona el azufre á el calor rojo, y se trasforma por la tostacion en un polvo de color pardo, que parece es un subsulfato irídioso. Este sulfuro gris, es el sulfuro sobreirídioso. El agua régia apenas ejerce accion sobre él; sin embargo, el líquido se vuelve verde, color que es debido á un poco de sulfato irídioso que se disuelve.

Todos los sulfuros de iridio son sulfobases; pero los grados mas elevados de sulfuracion se combinan tambien con los sulfuros mas electropositivos que ellos. Hé aquí por qué se disuelven, tanto en el carbonato é hidrato potásicos, como en los sulfuros y en los sulfhidratos potásicos, sódicos ó amónicos, cuyas disoluciones son

de color pardo oscuro. Cuando se precipita el sulfuro de iridio de estas combinaciones por medio de un ácido, se advierte que es muy soluble en el agua. Después que el líquido en que se ha formado atraviesa el filtro, se disuelve poco á poco en el agua de locion, á la que da un color rojo oscuro, de la que se precipita la mayor parte añadiendo una cantidad suficiente de un ácido.

El sulfuro de iridio preparado por la via húmeda, se disuelve en frio en el ácido nítrico, sin dejar residuo, pero para esto es preciso que no se haya desecado. El líquido contiene, segun el grado de sulfuracion del metal, la cantidad y concentracion del disolvente, unas veces sulfato iridioso, en cuyo caso la disolucion es de color verde oscuro, y otras sulfato sobreiridioso, que le da un color pardo; finalmente, otras sulfato irídico que la tiñe de color anaranjado. Si el ácido nítrico es concentrado, el sulfato que se produce se precipita bajo la forma de una masa parda que carece de aspecto cristalino. Se puede separar el sulfuro de iridio por medio del agua fuerte, en frio, de una mezcla de este sulfuro y de sulfuro platínico preparado por la via húmeda.

Segun Böttger, se obtiene un sulfuro de naturaleza particular disolviendo en alcohol el sesquicloruro de iridio, mezclando la disolucion con sulfido carbónico y abandonándola á sí misma en un frasco tapado. Pasada una semana, el líquido toma un aspecto gelatinoso. En seguida se agita la masa, se la echa sobre un filtro, se la lava con alcohol y se la hierve varias veces con nueva agua; por último se la esprime y deseca. El sulfuro metálico se forma en este caso á espensas del azufre contenido en el sulfido carbónico, y el cloro se une al carbono de este último, así como tambien al hidrógeno y al carbono del alcohol, con cuyos elementos forma compuestos etéreos: el sulfuro de iridio se combina con uno de estos compuestos. Hirviendo el sulfuro metálico con agua, se desprende un gas inflamable; si se prolonga la ebulicion hasta que deja de producirse el gas, queda bisulfuro de iridio de color negro, el cual es insoluble en los álcalis cáusticos y en el agua régia.

La composición de los sulfuros de iridio es la siguiente:

El *monosulfuro de iridio* está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Iridio	85,98	1
Azufre.	14,02	1

Peso atómico, =1434,664; fórmula, =IrS ó Ir.

El *sesquisulfuro de iridio* está constituido por:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Iridio	80,35	2
Azufre.	19,65	3

Peso atómico, =3070,493; fórmula, =IrS³ ó Ir^{''}.

El *bisulfuro de iridio* contiene:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Iridio	75,41	1
Azufre.	24,59	2

Peso atómico, =1635,829; fórmula, =IrS² ó Ir^{''}.

El *trisulfuro de iridio* está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Iridio	67,15	1
Azufre.	32,85	3

Peso atómico, =1836,994; fórmula, =IrS³ ó Ir^{''}.

Fosfuro de iridio.

Cuando se calienta el iridio en el fósforo gaseiforme, se combina con este cuerpo, con producción de una luz casi imperceptible; el compuesto que se obtiene por este medio no se halla completamente saturado de fósforo, y se asemeja mucho por su aspecto al iridio puro. Si se le calienta hasta el rojo en el aire libre, experimenta una combustión poco enérgica, y se convierte en fosfato iridioso que queda mezclado con iridio metálico.

Carburo de iridio.

Este compuesto se forma cuando se espone un fragmento de iridio compacto á la llama de una lámpara de alcohol, de modo

que se halle completamente rodeado por ella. Entonces se observa que se forman como unas escrescencias negras semejantes á la coliflor, las cuales son carburo de iridio, cuya produccion es debida á que el metal se combina con el carbono del vapor alcohólico. Si se espona este carburo al aire, se quema el carbono, pero se evita el que se descomponga echándole con agua. Este compuesto es negro y de un aspecto semejante á los polvos de imprenta; carece de lustre, y tizna los cuerpos con que se le pone en contacto. Se enciende con facilidad, quema como la yesca y deja por residuo iridio metálico. Está formado en 100 partes: de 80,17 de iridio y 19,83 de carbono; lo que equivale á 1 átomo de iridio y 4 de carbono. Calentando suavemente los óxidos de iridio en el gas hidruro de carbono, en los vapores de éter, de esencia de trementina, etc., se convierten en carburo de iridio, con produccion de luz.

Las combinaciones de el iridio con el *boro* y el *silicio* nos son desconocidas.

ALEACIONES DE IRIDIO.

El iridio no se une á los metales sino á una temperatura muy elevada. Los metales dúctiles se combinan con bastante cantidad de iridio sin perder esta propiedad. Cuando se tratan estas aleaciones por el ácido nítrico, el iridio queda en estado pulverulento; el agua régia disuelve una parte del iridio, ó la totalidad cuando la aleacion contiene poco de él; la porcion que no se disuelve queda en estado de polvo.

La aleacion de iridio y *oro* es dúctil, y tiene el color un poco mas bajo que el último de estos metales.

El iridio y el *osmio* forman una aleacion que se encuentra en la naturaleza, de la que ya hemos hablado otras veces. Existen muchas variedades de esta aleacion, en las cuales estos dos metales se hallan en diferentes proporciones: efectivamente, hay combinaciones formadas de un átomo de iridio con 1, 3 y 4 átomos de osmio. He dicho al hablar del osmio que todos estos compuestos tienen la misma forma cristalina, y que sus cristales son tablas de seis planos pertenecientes al dodecaedro hexagonal, cuyo peso específico es de 19,55 á 21,18. Existen algunos granos amorfos que solo tienen una densidad de 15,78. Las aleaciones en que abunda el

osmio, desprenden olor á ácido ósmico cuando se las calienta al aire, y la aleacion que contiene $\frac{1}{4}$ átomos de osmio pierde próximamente, por una calcinacion prolongada, $\frac{3}{4}$ de la cantidad de este metal. Se puede eliminar completamente el osmio operando sobre pequeñas porciones, y por el método siguiente: Se toma con la estremidad de un hilo de platino una gota de aceite de trementina, se la deja caer en un crisol que contenga un fragmento de la aleacion, tostado y candente, y se tapa el crisol; el aceite reducido á vapor, cede el carbono al metal con deflagracion. Cuando se da despues entrada al aire se efectúa otra combustion; el metal y el carbono se oxidan y se desprenden, de modo que repitiendo muchas veces esta operacion se llega á obtener el iridio exento de osmio. Por este método no se consigue el resultado que acabamos de indicar, con los granos que contienen solamente un átomo de osmio.—Se pretende que el osmiuro de iridio es susceptible de unirse á otros metales por medio de la fusion. He hecho el ensayo con el bismuto, el plomo y la plata, y he obtenido un régulo, en el que se hallaban envueltos los granos de osmiuro de iridio, del mismo modo que á la temperatura ordinaria, la plata y el cobre se introducen en el mercurio cuando están amalgamados en la superficie. Al disolver el metal, los granos de osmiuro de iridio quedan intactos; del mismo modo se conduce con el oro. Si no fuese por esta circunstancia, este medio de interponer el osmiuro de iridio por la fusion, seria tal vez un método excelente para descomponer con mas facilidad el compuesto natural de ósmio é iridio.

Segun Böttger, el iridio puede amalgamarse: se obtiene la amalgama de iridio, cuando se vierte una disolucion de clorido de iridio sódico sobre una amalgama de sodio. El iridio se precipita, y el mercurio se espesa á causa de que se apodera de él. Se puede concentrar la amalgama sometiéndola á la destilacion, pero el iridio retiene el mercurio con tanta fuerza, que no se le puede separar de él á un calor débil; se consigue esto hirviéndola con ácido nítrico.

El iridio principia á tener alguna aplicacion en las artes. Frick descubrió en 1834 que da un color negro, para pintar sobre la porcelana y los esmaltes, incomparablemente mas puro que ningun otro cuerpo de cuantos se han empleado hasta el dia con este objeto. Puede hacerse uso tambien de él como color gris; tanto el negro como el gris, pueden formar diversos matices con otras ma-

terias colorantes. Se hace uso del osmiuro de iridio para facilitar las destilaciones.

4.º DEL PLATINO.

El platino fué descubierto en América, en donde se le halló mezclado con las arenas auríferas; se ensayó construir con él varios objetos y se le dió el nombre de platina, que es el diminutivo del nombre español *plata*, á causa de que su color es muy parecido al de este metal. Fué traído á Europa en 1741 por el inglés Wood, y descrito estensamente por el matemático español don Antonio de Ulloa. Watson fué el primero que le dió á conocer como metal particular, y publicó su descripcion en 1750 en las *Philosophical Transactions*. El sueco Scheffer, director de la casa de moneda, le describió tambien por separado, como un metal particular, en las Memorias de la Academia de Stokolmo del año de 1752. Dos años despues, el inglés Lewis le describió en las *Philosophical Transactions*.

Se le denominó en un principio *platina del Pinto*, por haberle hallado por primera vez en las arenas auríferas del rio Pinto. Despues se le ha encontrado en diferentes puntos, tales como en el Brasil, Colombia, Méjico y en Santo Domingo, y posteriormente en Siberia, en la pendiente occidental de los montes Ourals, así como tambien en Borneo. Hasta el presente solo se le ha hallado en mina en un solo punto, que es en las minas de oro situadas cerca de Santa Rosa, en Antioquia, en la América meridional; segun Boussingault, se le ha encontrado mezclado con el oro en una ganga de sienita alterada. En la arena platinifera existe mezclado con otros minerales, lo que parece demostrar que se hallaba primitivamente en la serpentina, la que debe haber sido destruida á causa de los trastornos geológicos, y separada por una especie de locion, abandonando los minerales mas pesados, [tales como el hierro cromado, el hierro titanifero, la zircona y los jacintos. Así es que se encuentran granos de platino incrustados en los fragmentos de hierro cromado, y por el contrario, este último ocupa los vacíos de los de platino. Como estos minerales se hallan tambien en la serpentina que carece de platino, se presume que existian primitivamente en esta roca junto con el platino que les acompaña.

Se estrae del interior de la tierra la masa arenosa y como des-

moronada, y se la lava con mucha agua, por cuyo medio se precipitan las partes mas pesadas, que están compuestas: 1.º de mineral de platino propiamente dicho; 2.º de osmio de iridio; 3.º de oro, y 4.º de hierro cromado y titanífero, entre los cuales se hallan algunas veces pequeños jacintos. Lo primero que se trata de separar es el oro; y si aún queda alguna porcion de él, se extrae por medio de la amalgamacion, ó tratando la materia en frio por el agua régia débil. Los minerales de hierro son mucho mas ligeros que los otros, y por lo tanto es fácil separarlos por medio de la locion.

El mineral de platino se presenta en granos irregulares, redondados, rara vez aplastados, de diverso tamaño, si bien por lo comun son muy pequeños, en los que se notan á veces indicios de cristalización. Alejandro de Humboldt trajo de América una pepita de platino de las mayores que se conocen, la cual tenia el volumen de un huevo de paloma, y pesaba 1080,6 granos (1 onza y 7 dracmas). En 1828 se ha hallado una pepita en Nischne-Tagilsk, en el Oural, que pesa unas 11 libras, y otra de 3,803 libras, y ademas cincuenta y cinco, de las cuales la menor pesa mas que la de América. Los granos de platino están constituidos en su mayor parte de platino y hierro en estado metálico, pero ademas contienen un poco de cobre, de paladio, de rodio y casi siempre de iridio. La cantidad de hierro que se halla en algunos de estos granos es á veces tan considerable, que se disuelven casi completamente en el ácido nítrico, y por lo tanto se les puede considerar como hierro nativo; pero abundan poco, y son por lo regular bastante voluminosos. La mayor parte de los granos de platino contienen ordinariamente tanto hierro, que son atraídos por el imán, y aun se han visto algunos que tenian los polos muy pronunciados. El mineral de platino en que existe el hierro en mayor porcion se encuentra en Nischne-Tagilsk, en el Oural: es de color gris oscuro y contiene de 11 á 13 por ciento de hierro. Parte de este mineral no es atraído por el imán, lo que es debido segun parece no solo á que contiene menos hierro, sino tambien á que existe mas iridio. El mineral de platino de Goroblagodat, en el Oural, es el que contiene menos iridio en el estado en que este metal es soluble, y tambien del que se obtiene con mas facilidad el platino perfectamente puro. Los minerales de platino de América y del Oural,

apenas se diferencian por su composicion; ambos contienen los mismos metales, y á lo mas algunas centésimas de rodio y paladio.

Los minerales de platino varían mucho en su aspecto, segun las localidades en que se encuentran; pero en lo general contienen los mismos metales, como acabamos de decir, aunque en proporciones variables, segun se echa de ver en las siguientes análisis.

	NISCHNE-TAGILSK, en Siberia.		Barbacoas, Antioquia, en la América del sud.	Choco, en la América del sud.	Pinto, en la América del sud.
	No magnético.	Magnético.			
Platino.....	78,94	73,58	84,30	86,16	84,34
Iridio.....	4,97	2,25	1,46	1,09	2,58
Rodio.....	0,86	1,15	3,46	2,16	3,13
Osmio.....	—	—	1,03	0,97	0,19
Paladio.....	0,28	0,30	1,06	0,35	1,66
Hierro.....	11,04	12,98	5,31	8,03	7,52
Cobre.....	0,70	5,20	0,74	0,40	—
Osmiuro de iridio y materias extrañas.....	1,96	2,30	0,72	2,01	1,87
	98,75	97,89	98,08	101,17	101,29

Para separar el platino de los demas cuerpos con quienes se halla mezclado, se procede del modo siguiente :

Se introduce el mineral en una retorta tubulada ; se añade ácido clorohídrico mezclado con un poco de ácido nítrico y se adapta un recipiente. Se eleva la temperatura hasta que principie á disolverse el mineral , y cuando se observa que disminuye la accion , se añade mas ácido nítrico. Cuando se llega á un punto en que el ácido clorohídrico se halla saturado , se evapora el líquido en la retorta hasta la consistencia de jarabe. Hecho esto , se deja enfriar la retorta , se diluye la materia en un poco de agua y se separa el líquido por decantacion de la parte que no se ha disuelto. El producto que se halla en el recipiente tiene con frecuencia un color amarillento , á causa de que durante la disolucion , algunas de las gotitas que saltan , han sido arrastradas por el gas óxido nítrico y los vapores , y se depositan en el cuello de la retorta. A veces y por igual razon , se hallan tambien laminitas de osmiuro de iridio. Se cohoba , ó lo que es lo mismo se vierte el líquido destilado sobre el residuo , y se le vuelve á destilar hasta obtener la mayor parte de él. Si el mineral no se ha descompuesto completamente , es preciso añadir nueva cantidad de agua régia. Es imposible disolver todo el mineral de platino : queda siempre un residuo que contiene los granos mayores de osmiuro de iridio que no se han separado de antemano , ó bien laminitas brillantes de la misma aleacion , que se hallaban envueltas en el mineral , ó finalmente iridio metálico negro y pulverulento. Con bastante frecuencia se encuentran tambien fragmentitos de jacinto , de cuarzo , de hierro cromado y titanífero , etc.

El ácido que se obtiene por la destilacion debe ser incoloro ; en el caso contrario es señal de que contiene platino , y entonces es preciso destilarle de nuevo. Tiene un olor de ácido ósmico , y se le trata por el método que queda indicado al hablar del *osmio*.

La disolucion del mineral tiene ordinariamente un color rojo oscuro. Si se percibe olor á cloro , es indicio de que contiene cloruro paládico , que hay que descomponer hirviendo el líquido ; por cuyo medio se desprende algo de cloro y queda cloruro paládico. Se vierte en el líquido diáfano una disolucion saturada de cloruro potásico , hasta que no se forme mas precipitado. Este tiene un color que varía entre el amarillo claro y el rojo de cina-

brio, y es una combinacion de cloruro platínico y cloruro potásico, mezclada con mayor ó menor cantidad de cloruro irídico-potásico, al que debe su color rojo. Se vierte el precipitado sobre un filtro, y se le lava con una disolucion diluida de cloruro potásico, hasta tanto que el líquido no se colore de azul por el cianuro ferrosopotásico. El líquido filtrado contiene en este caso rodio, paladio, un poco de platino é iridio, hierro y cobre. Volveremos á hacer mencion de esto al hablar del *paladio*, y ahora solo nos ocuparemos del cloruro doble que se ha lavado sobre el filtro.

Se deseca esta sal, se la mezcla exactamente con un duplo de carbonato potásico y se calienta la materia en un crisol de platino, procurando elevar la temperatura hácia el fin, hasta que la masa principie á fundirse. El carbonato potásico descompone el cloruro doble; se forma cloruro potásico, se reduce el platino y el iridio queda en estado de óxido sobreirídioso. Se trata la masa, primero con agua, y despues por el ácido clorohídrico hirviendo, á fin de separar las sales; se disuelve el residuo en el agua régia diluida, y queda el óxido sobreirídioso sin disolver. Cuando el agua régia diluida no ejerce accion sobre el residuo, se hace uso de otra mas concentrada, á la que se añade ademas un poco de cloruro sódico; por cuyo medio se consigue disolver el platino que retiene un poco de iridio, y el óxido de este último metal queda puro. Se precipita esta disolucion por el cloruro potásico; se descompone el precipitado por el carbonato potásico, como la vez primera, y se obtiene el platino del residuo por el procedimiento indicado. La disolucion de cloruro potásico, privada de iridio, tiene un color amarillo puro, semejante al de una disolucion diluida de oro. Sin embargo, debe tenerse presente que existe un cloruro de platino, cuya disolucion acuosa es de color pardo muy oscuro; esta disolucion solo se forma cuando se evapora y calienta suavemente el cloruro platínico, en cuyo caso hay desprendimiento de cloro, pero no se la puede obtener disolviendo directamente un cloruro de platino.—Si se vierte cloruro amónico en la disolucion diáfana de color amarillo, se forma un precipitado amarillo claro, que es un cloruro doble platínico-amónico, llamado comunmente *sal platínica amoniaca*, y la porcion de esta sal doble que queda disuelta, se precipita casi en la totalidad cuando se añade á el líquido mas sal amoniaco. Si se quiere, se puede escusar el echar la sal amoniaco,

evaporando el líquido hasta sequedad, en cuyo caso se obtiene en estado sólido la porcion de sal que existia disuelta.

Para purificar el platino, Doebereiner prescribe disolver el mineral en el agua régia y mezclar la solucion con una lechada de hidrato cálcico puro, poniendo primero la cantidad necesaria para saturar el exceso de ácido, y despues se la va añadiendo por pequeñas porciones, agitando continuamente, hasta que el líquido enverdezca ligeramente las tinturas azules. Este método se funda en el descubrimiento hecho por John Herschel, de que el hidrato cálcico no precipita el óxido platínico en la oscuridad ni á la luz artificial, al paso que precipita los óxidos de los demas metales con quienes se hallaba unido el platino. Por consiguiente, para descomponer el cloruro platínico, es preciso, despues de haberle mezclado con el hidrato cálcico, esponerle en seguida á los rayos solares, en cuyo caso produce insensiblemente cloruro cálcico y óxido platínico. Sin embargo, en el caso presente no se hace uso de este medio de precipitación; porque despues de precipitar el líquido se le filtra en la oscuridad, la cal disuelta se halla saturada por el ácido clorohídrico, y se precipita el platino por medio de la sal amoniaco, segun hemos dicho: queda en la disolucion una corta cantidad de paladio. Tambien se puede hacer uso del zinc para precipitar el platino, y separar despues el paladio por medio del ácido nítrico; pero lo difícil que es poder disponer de un zinc destilado enteramente exento de plomo, hace que este método sea menos exacto. No he tenido ocasion de examinar si la cal precipita completamente los demas metales, sin que se separe algo de platino; mas si esto es así, este método merece la preferencia.

Se introduce en un crisol la sal platínica amoniacal, y se la calienta hasta el rojo naciente; por cuyo medio se reduce el platino al estado metálico, y se produce sal amoniaco, ácido clorohídrico y nitrógeno que se desprenden. La accion del calor debe ser lenta, pues de lo contrario los vapores de la sal amoniaco llevarian consigo un poco de cloruro platinoso, que da á la sal que se sublima un color verdoso.

Cuando no se trata de obtener el platino perfectamente puro, se precipita en seguida la disolucion del mineral de platino por el cloruro amónico, que es el medio por el que se estrae la mayor parte del platino que se encuentra en el comercio. Mas en este caso

contiene siempre iridio, que se disuelve completamente con el platino cuando se le trata por el agua régia, pero se le puede privar de él por el procedimiento ya descrito. Sin embargo, segun Sobolewsky, se obtiene el platino casi exento de iridio, cuando el líquido que se trata de precipitar por la sal amoniaco contiene un exceso considerable de ácido clorohídrico, en el que permanece disuelta la sal irídica amoniacal.

El platino que se obtiene descomponiendo la sal platinica amoniacal forma una masa pulverulenta, ó esponjosa y poco coherente, de color gris, que carece de lustre, pero le adquiere tan pronto como se la frota; se le conoce ordinariamente con el nombre de *esponja ó musgo de platino*. El platino es tan refractario, que es imposible fundirle en nuestros hornos; pero tiene la propiedad de ablandarse á una temperatura bastante elevada, si bien inferior á la que se funde, en cuyo caso se aglomera del mismo modo que el hierro y se le puede forjar. El resultado es que sin fundirle, podemos obtenerle en masas coherentes. Para esto se introduce la esponja de platino en un anillo de hierro, se la comprime en frio por medio de una prensa de rosca y se calienta el disco que resulta hasta el rojo blanco intenso: cuando se halla en este estado, se la coloca nuevamente en la prensa, ó sino sobre un yunque, introduciéndola antes en un anillo cuyo diámetro interior corresponda exactamente al de un martillo muy pesado. Al principio se levanta poco el martillo al dar cada golpe, y pasado algun tiempo se vuelve á calentar el platino hasta el rojo blanco: se le golpea en seguida con mas fuerza y así se continúa hasta que tenga la suficiente coherencia para poderle forjar con un martillo ordinario. Wollaston descubrió un método aún mas sencillo, pero guardó el secreto hasta poco antes de su muerte, en razón á que puede decirse que era el único que trabajaba el platino que se usaba en los laboratorios de química. Este método consiste principalmente en tomar el platino metálico tan dividido, que no contenga láminas brillantes ni partículas coherentes, en desleirle en agua y comprimirle fuertemente, estando todavía húmedo, en un molde de metal. Se deseca despues la masa compacta que resulta, y espone en un crisol á un calor blanco intenso; por cuyo medio se ablanda, se reunen sus moléculas y el boton que se obtiene se puede trabajar con el martillo. Lo esencial es que el platino no contenga partículas brillantes, ni aglo-

meradas , porque no se unen bien al resto de la masa. Se obtiene en efecto un metal coherente, que se deja forjar y trabajar; pero cuando se forman con él hojas enrolladas y se las enrojece fuertemente, presentan una superficie desigual; y si se trata de construir con ellas crisoles , estos se llenan , por su parte exterior é interior, de ampollitas en todos los puntos en que la cohesion no es perfecta; lo que hace que no se pueda destinar el platino á los usos quimicos. Wollaston trató de remediar este inconveniente , y lo consiguió descomponiendo la sal platinica amoniaca á la temperatura mas baja posible , hirviendo la esponja de platino obtenida por este medio , primero con agua acidulada con ácido clorohídrico , y despues con agua pura , pulverizándola en un mortero de madera con una mano de la misma materia, y por último separando cuidadosamente todas las partículas que tenian el mas leve indicio de lustre metálico.

Jacquelin ha tratado de evitar el que resulten partículas fundidas, precipitando el cloruro platínico con una mezcla formada de 1 parte de cloruro potásico y $1\frac{1}{2}$ de sal amoniaco. Se obtiene por este medio una mezcla de la sal doble potásica y de la sal doble amónica, que descomponiéndola á una temperatura roja, deja hasta las partículas metálicas mas pequeñas rodeadas de cloruro potásico. Para efectuar la descomposicion se introduce la sal poco á poco en un crisol calentado previamente, cuidando no añadir nueva porcion hasta que la primera se haya descompuesto, y por último se calienta la materia por espacio de quince á veinte minutos. En seguida se la trata con agua acidulada con ácido clorohídrico, se la hierve con agua pura y se la forja.

Mucho tiempo antes , un platero de París llamado Jeanetty, habia ya llegado á extraer del mineral de platino un metal susceptible de poderle forjar , con el que construia diferentes utensilios de química. Su método consistia en fundir una mezcla compuesta de tres partes de mineral de platino del Brasil, elegido, seis de arsénico blanco (ácido arsenioso) y dos de potasa ; por cuyo medio el hierro y el cobre se oxidaban á espensas del ácido arsenioso y quedaban en las escoriás salinas, y el arsénico se combinaba con el platino. Otra parte del ácido arsenioso se descomponia , por la afinidad reunida de la potasa para el ácido arsénico y del platino para el arsénico, en ácido arsénico y en metal, de suerte que se obtenia un régulo de

arseniuro de platino cubierto por la sal fundida. Se volvía á fundir esta aleacion con ácido arsenioso y potasa, y se la daba la forma de una torta delgada vaciándola en un molde: despues se la tostaba para desalojar el arsénico, y se sometía el platino, con las precauciones necesarias, á la accion reiterada del calor rojo y del martillo, á fin de que resultase compacto.

El platino, tal como sale de las manos del artífice, es muy maleable, y tiene un color gris blanquecino, que es un medio entre el de la plata y el del estaño. Cuando no contiene iridio se le puede reducir á hilos muy finos y hojas muy delgadas, del mismo modo que el oro y la plata. El platino perfectamente puro es mucho mas blando que la plata y susceptible de adquirir un hermoso pulimento. En el estado en que se encuentra ordinariamente, ó lo que es lo mismo cuando contiene algo de iridio, se le puede reducir á hilos del diámetro de $\frac{1}{1940}$ de pulgada (que corresponde próximamente á 0,000046 de línea), y es mas sólido y duro; de suerte que escéde en dureza á el cobre, pero no al hierro. Así es que cuando la cantidad de iridio que contiene esta aleacion natural no pasa de ciertos límites, hace que el platino sea mas resistente, y por lo tanto se le puede destinar á mas usos. Segun Sickingen, un hilo del diámetro de 0,89 de línea, sostiene sin romperse un peso de 225 libras. Wollaston ha hallado que los hilos de platino, de oro y de hierro que han sido estirados por el mismo agujero de una hilerá, y que por consiguiente tienen igual espesor, exigen para romperse los pesos que corresponden á los números 500, 590 y 600, de lo que resulta que el platino es casi tan tenaz como el hierro. El platino es el cuerpo mas pesado que se conoce hasta el dia: su peso específico varía entre 21 y 22; Wollaston le fijó en 21,53. He tratado de averiguar la densidad del platino haciendo uso de un cubo de este metal, de la fábrica de Bréant, en París, que pesaba una libra, y he hallado que era de 21,45. Segun Klaproth, es de 21,74.—Hemos visto que es imposible fundir este metal á la mayor temperatura que nos es dable producir en nuestros hornos, pero se funde tanto á la llama alcohólica alimentada por el gas oxígeno, como á la del soplete de Newmann. A cierta temperatura hierve y despidе chispas como cuando se quema el hierro, pero no son tan brillantes. Si se quema éter en una lámpara de alcohol, y

se dirige una corriente de oxígeno á la llama, se consigue fundir hilos de platino de algun diámetro y reducirlos á glóbulos tan gruesos como un guisante, los cuales, despues que se han enfriado, presentan con bastante frecuencia en su superficie unos globulitos de un vidrio incoloro, que es ácido silícico fundido, procedente del silicio que estaba unido al platino.

Ya he dicho al hablar del *Iridio* que el platino se encuentra á veces en la naturaleza en cristales que pertenecen al hexaedro, y que en muchas de sus combinaciones es isomorfo con el iridio y el osmio. Por la via húmeda solo ejercen accion sobre él los cuerpos halógenos ó los líquidos que pueden dar origen á estos, tales como el agua régia. Por la via seca se oxida por medio de los álcalis cáusticos, si se halla en contacto con el aire, y tambien fundiéndole con nitro. La afinidad que tiene el álcali para el óxido platínico aumenta de tal modo la del metal para el oxígeno, que el platino llega á oxidarse, y el óxido que resulta resiste á una temperatura á la que se reduciria estando aislado.

En el tomo I, pág. 147, hice mencion de la propiedad que posee el platino de ejercer influencias catalípticas, y de la cual vuelvo á ocuparme ahora. La energía de esta facultad se funda hasta cierto punto en el estado de division en que se halla el platino; así es que es tanto mayor cuanto mas dividido se encuentra el metal. Sin embargo, esta propiedad pudiera tambien depender en parte en las diferencias alotrópicas del metal. El platino forjado no carece completamente de esta facultad, pero es menos activo á la temperatura ordinaria. Por el contrario, el que se obtiene por la via húmeda, esto es, precipitándole por medio de otro metal, tal como el zinc, asi como el que se presenta en fragmentos compactos, es el que egerce la accion catalíptica en mayor grado; la esponja de platino ocupa un término medio, y es tanto mas activa cuanto menor es la temperatura á que se la calcina.

El platino que posee la accion catalíptica, se puede preparar por diferentes medios:

1.º Se funde 1 parte de platino, ó del mineral, con 2 de zinc, y se trata la aleacion que resulta por el ácido sulfúrico diluido en agua; el zinc se disuelve y el platino se separa, por decirlo así, en estado naciente; el residuo que queda del tratamiento con el ácido sulfúrico se hierve primero con ácido nítrico, despues con una

lejía de potasa cáustica y por último con agua. El cuerpo que se obtiene, despues de desecado, se presenta bajo la forma de un polvo gris oscuro, sin aspecto metálico.

2.º Se vierte sobre el óxido platínico-potasífero en polvo un eseso de ácido fórmico, y se digiere el todo hasta que no se desprenda mas ácido carbónico; en cuyo caso queda el metal reducido á un polvo de color gris oseuro.

3.º Se trata la sal platínica amoniacaal ó el cloroplatinato potásico por el ácido clorohídrico diluido, y se introduce una lámina de zinc puro. El platino se reduce con prontitud, y si se han empleado las sales bien pulverizadas, se obtiene el metal mucho mas dividido. En seguida es preciso tratarle en caliente por el ácido nítrico, á fin de privarle del zinc.

4.º Se precipita una solución de cloruro platínico acidulada con ácido clorohídrico por medio de una lámina de zinc; la cual se cubre de platino que se separa de tiempo en tiempo bajo la forma de una masa de color gris, y se la priva del zinc por un procedimiento semejante. Por la desecación, el platino forma por lo comun pedazos compactos.

5.º Segun Liebig, el método por el que se consigue el platino dotado de la mayor fuerza catalítica, es el siguiente:

Se disuelve en caliente el cloruro platinoso en una lejía concentrada de potasa cáustica, y antes de que se enfrie el líquido se vierte poco á poco alcohol y se agita la mezela hasta que se produce una efervescencia debida á el desprendimiento de gas ácido carbónico, el que suele ser tan considerable, que es preciso emplear una vasija de bastante capacidad para que no se salga; el platino se precipita en este caso bajo la forma de un polvo negro. Se decanta el líquido, y se hierve el precipitado sucesivamente con alcohol, con ácido clorohídrico, con potasa y por último cuatro ó cinco veces con agua, para privarle de todos los cuerpos estraños. Si no se separase completamente el alcohol, se inflamaria el polvo al desecarse y perderia sus propiedades. Despues que ha experimentado la desecación se parece á los polvos de imprenta y mancha los dedos; sin embargo, no es mas que platino sumamente dividido, porque segun Liebig, se le puede esponer al calor rojo cereza, en el aire ó en el oxígeno, sin que experimente pérdida ni cambio en sus propiedades; pero si se le enrojece adquiere el aspecto metálico. Ca-

lentado en el gas hidrógeno exento de oxígeno no produce agua; por medio del bruñidor, adquiere cierto aspecto metálico y un color gris, semejante al del platino. Se disuelve fácilmente en el agua régia sin dejar residuo.

Se obtienen además diversos compuestos de platino que poseen la misma fuerza catalíptica; así es que cuando se hierve el sulfato platínico ó el cloruro platinoso con alcohol, el platino se separa bajo la forma de un polvo negro de aspecto térreo; cuyo metal se halla unido á un carburo de hidrógeno (elaila), del que hablaré á lo último de la química vegetal, cuando describa los productos de la descomposición del alcohol, tratados por las sales platinicas.

Los efectos del platino, considerado como agente químico, son en resúmen los siguientes:

1.º *Absorbe los gases* del mismo modo que el carbon vegetal, pero en un grado mucho mayor que este. El platino reducido por el método de Liebig, se tiene por el mas eficaz. Los gases no se combinan químicamente con el platino, pero por lo comun se condensan con mucha fuerza en los intersticios de este. Si se desalojan simultáneamente estos gases por medio del calor y el vacío, y se da despues entrada al aire, este se condensa y produce un desprendimiento tan considerable de calor que puede llegar hasta el rojo; en cuyo caso se quemá el carburo de hidrógeno que contiene el platino.

Doebereiner dice que precipitando por el zinc 10,015 granos de platino, absorben 6,718 líneas cúbicas de gas hidrógeno; pero el que ha sido reducido por el ácido fórmico, no absorbe este gas; interin que el preparado por cualquier otro medio, absorbe el gas oxígeno en la misma proporción. La esponja de platino absorbe 30 ó 40 veces su volúmen de gas amoniaco; mas si este gas se halla mezclado con aire atmosférico, este último queda aislado. El platino saturado de gas amoniaco, no egerce acción catalíptica, la que recobra cuando se le priva de dicho gas.

Segun las esperiencias del mismo químico, el platino absorbe el oxígeno del aire, pero no el nitrógeno. Se dice que el preparado por el método de Liebig absorbe 250 veces su volúmen de oxígeno. Doebereiner, atendiendo al peso específico del platino, ha calculado que los poros de este equivalen á $\frac{1}{4}$ de su volúmen, en los cuales se condensa el gas; el que debe estar tan comprimido como si es-

perimentase una presión de 1000 atmósferas. No hay duda que es preciso disminuir bastante los resultados de este cálculo; mas con todo quedará siempre una fuerza de condensación sorprendente.

Segun esto, queda demostrado que el platino, así como el carbon, absorbe diversos gases en distintas proporciones. Seria á no dudar un trabajo del mayor interés someter el platino con este objeto á varias esperiencias análogas á las que se han hecho con el carbon. Merece tambien el que se examine el modo como se conduce con los gases, segun los procedimientos por los que ha sido obtenido.

2.º *Determina las combinaciones.* Ya hemos indicado al hablar del hidrógeno, que determina la combinación de este gas con el oxígeno. La condensación del gas oxígeno puede á no dudar influir bastante; pero Ermann ha demostrado que calentando un hilo delgado de platino á $+ 50^{\circ}$, é introduciéndole en una mezcla de los dos gases, hace que se combinen con tal prontitud, que el hilo se enrojece al mismo tiempo que los gases se inflaman: Faraday ha comprobado tambien que introduciendo una lámina de platino fria en una mezcla de oxígeno é hidrógeno, ambos gases disminuyen poco á poco de volúmen y forman agua. Respecto á la aplicación que puede hacerse de esta propiedad del platino para determinar la cantidad de oxígeno que existe en el aire, véase el artículo *Eudiometria* en el último tomo.

Al tratar en el tomo II del *Acido sulfuroso*, hemos dicho tambien que se puede combinar este ácido con el oxígeno y formar ácido sulfúrico anhidro, por medio del platino y de una temperatura algo elevada.

Wöhler mezcló raspaduras de corcho con un poco de sal platínica amoniaca, y carbonizó el todo en un crisol tapado: por separado, hizo la misma operación con otra parte de raspaduras de corcho, pero sin mezclarlas con la sal de platino, y observó que el carbon que contenia platino se inflamó al aire á una temperatura mucho menor que la que necesitó el que estaba exento de platino; cuando se encendia el carbon platinifero en un punto continuaba quemándose lentamente como la yesca, al paso que el otro se apagaba al poco tiempo.

Si se echan algunas gotas de alcohol sobre el polvo de platino catalítico, se percibe inmediatamente el olor del ácido acético; y pasados algunos instantes el platino se vuelve candente por la com-

bustion de los elementos del alcohol, que se convierten en ácido carbónico y en agua. Basta colocar la menor porcion de este platino sobre un papel empapado en alcohol para que al punto se enrojezca y continúe en este estado, interin que se halla en contacto con el vapor alcohólico. Cuando se humedece una taza de porcelana con alcohol y se echa despues platino, de modo que ambos cuerpos se hallen en contacto con el aire, hay absorcion de oxígeno y se forma ácido acético, acetal y agua, interin existen elementos para producir estos cuerpos; por el contrario, si se emplea el espíritu de madera, no se obtiene sino ácido fórmico y agua. Echando platino impregnado de gas oxígeno en el alcohol, este se trasforma en ácido acético, mientras existe oxígeno condensado en cantidad suficiente para producirle. Si se le pone en contacto con los ácidos fórmico ú oxálico, se desprende gas ácido carbónico.

Segun las esperiencias de Kuhlmann, cuando se introduce la esponja de platino en una mezcla de aire atmosférico húmedo y gas óxido nítrico, ó gas amoniaco ó cianógeno, se puede producir á $+300^{\circ}$, ácido nítrico; el hidrógeno del amoniaco forma agua, y el carbono del cianógeno, ácido carbónico.

3.º *Promueve la trasposicion de los elementos en las combinaciones.* Segun Doebereiner, introduciendo el platino en una dissolution de nitro, mezclada con hidrato potásico y alcohol, determina la formacion de ácido carbónico y amoniaco por la reaccion que se egerce entre los elementos del alcohol y del ácido nítrico; echando la esponja de platino en una mezcla de óxido nítrico é hidrógeno, produce, sin aumentar la temperatura, amoniaco y agua; en una mezcla de gas cianógeno é hidrógeno, forma con el auxilio del calor cianuro de amonio; en otra de gas óxido nítrico y gas elaila (CH), da origen á carbonato amónico; y por último, en una mezcla de gas óxido nítrico y vapor de alcohol en esceso, determina la formacion de cianuro de amonio, de carbonato amónico, de gas elaila y de agua, y queda un residuo de carbon.

4.º *Determina la separacion de los elementos que constituyen las combinaciones.* La descomposicion del sobreóxido hídrico, de que ya hemos hablado al tratar de este cuerpo, nos suministra una prueba de esta accion.

Estos ejemplos son mas que suficientes para dar una idea de la fuerza catalíptica del platino, de la que aun no conocemos con

certeza todos los efectos. El descubrimiento de esta facultad del platino ha sido hecho sucesivamente. Humphry Davy demostró en 1821 la propiedad que tiene un hilo de platino de permanecer candente en una mezcla de vapor alcohólico y aire atmosférico, y la aplicó á la construcción de la lámpara que usan los mineros, la que por esta razón se la conoce con el nombre de *lámpara de Davy*. Edmond Davy descubrió en 1823 que el precipitado que se forma por la acción del alcohol sobre el sulfato platinico, se vuelve candente cuando se le humedece con el primer cuerpo, sin que haya que elevar la temperatura, y que puede hacer que el alcohol se convierta en ácido acético. Por último, en 1827, Doebereiner observó que se puede enrojecer el platino haciendo llegar una corriente de hidrógeno, y que este gas termina por inflamarse. Ya hemos dicho en el tomo I, pag. 148, al hablar de la fuerza catalítica, que esta propiedad no es exclusiva del platino; pero este la posee en un grado mayor que cualquiera otra sustancia. El iridio y el osmio son bajo este respecto casi tan activos como el platino; el paladio y el rodio lo son algo menos; pero entre estos cuerpos y otros, tales como el oro, la plata y el carbon, hay por lo que concierne á la fuerza catalítica una distancia enorme.

El platino espuesto al aire, pierde poco á poco esta propiedad; lo cual no depende solo de que esta fuerza sea pasajera, sino de que la ejerce insensiblemente sobre las sustancias que existen en el aire, las que se condensan y trasforman: de esto resulta que el metal se cubre de una capa, por lo general invisible, que se opone al contacto inmediato del aire. Si estas sustancias son combustibles, se consigue restablecer al momento la fuerza catalítica calcinando ligeramente el metal; mas si no son completamente volátiles es preciso recurrir á otro medio. Para esto se hierve primero el platino con ácido nítrico ó con amoniaco cáustico, y despues se le lava y deseca.

Entre las diversas materias que ejercen una acción perjudicial sobre el platino catalítico, es notable sobre todo el ácido clorohídrico gaseoso ó líquido. El gas oxígeno que existe condensado en el platino, se combina con el hidrógeno del ácido clorohídrico para formar agua, y el cloro produce un cloruro que se fija al rededor del metal y destruye totalmente la fuerza catalítica. En este caso el medio mejor de restablecerla, consiste en hervir el metal con

ácido sulfúrico, que produce ácido clorohídrico que se desprende, y disuelve un poco de óxido platinoso. En seguida se separa el ácido por medio de las lociones y se hace que el platino adquiera su lustre tratándole por un poco de agua amoniacal. En general este medio es el mas seguro para restablecer la fuerza catalíptica del platino, cualquiera que sea la causa por la que la haya perdido.

El peso atómico del platino es exactamente el mismo que el del iridio, á saber: 1233,499, y se representa por el signo Pt.

ÓXIDOS DE PLATINO.

Solo se sabe con certeza que el platino forma dos grados de oxidacion, que son los óxidos platinoso y platínico.

1.º *Oxido platinoso.*

Cuando se digiere el cloruro platinoso con potasa cáustica, se obtiene un polvo negro, que es el cloruro platinoso. Se disuelve en el líquido una porcion de óxido á espensas del álcali escedente; al que comunica un color verde, que suele llegar á ser tan oscuro que parece tinta; de cuya disolucion se puede precipitar el óxido platinoso por medio del ácido sulfúrico. El polvo negro que resulta es el *hidrato platinoso*, el cual espuesto á la accion del calor, produce primero agua, y despues gas oxígeno quedando el platino reducido. El hidrato platinoso detona débilmente cuando se le pone en contacto con los cuerpos combustibles. Se disuelve con lentitud en los ácidos y forma con ellos sales platinosas cuyas disoluciones tienen un color verde algo pardusco.

Segun Doebereiner, se obtiene el óxido platinoso tratando el cloruro platínico por el agua de cal, y esponiendo la mezcla á los rayos solares; por cuyo medio se precipita óxido platínico combinado con algo de cal y de cloruro de platino. Se calcina despues este precipitado en un crisol de platino que debe taparse, en cuyo caso el óxido platínico cálcico se convierte en óxido platinoso cálcico, y el cloruro platínico en cloruro cálcico y en óxido platinoso; por el enfriamiento queda una masa de color oscuro, de la que el agua separa el cloruro cálcico. El óxido platinoso, despues de bien lavado, constituye un polvo violado oscuro, insoluble en los ácidos, á

excepcion del ácido oxálico; y aun este disuelve una cantidad casi insignificante cuando se les deja por bastante tiempo en digestion.

El óxido platinoso está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Platino	92,5.	1
Oxigeno	7,5.	1

Peso atómico, =1333,499; fórmula, =PtO ó Pt.

2.º *Oxido platínico.*

Es difícil obtener este óxido completamente aislado, en razon á que cuando no se hace uso de un esceso de álcali, se forma por lo comun una subsal, y si el álcali predomina, resulta una combinacion de este con el óxido. Se le obtiene más puro, disolviendo el sulfato platínico en agua, y descomponiéndole por el nitrato bórico, de lo que resulta sulfato bórico y nitrato platínico. Se puede precipitar de esta sal la mitad del óxido platínico que contiene por medio de una disolucion de soa cáustica; si se añade un esceso de álcali, se deposita una subsal que se vuelve blanca por la desecacion. El óxido platínico que se precipita se halla en estado de *hidrato*, el cual es voluminoso, de color pardo rojizo, y se parece mucho á el óxido férrico que ha sido precipitado por el amoniac. Cuando se le deseca, se contrae bastante, pero no varia de color. Calentado en una retorta, abandona primero el agua y se vuelve negro; pero despues se desprende el oxigeno y queda el platino en estado metálico.

Wittstein prescribe precipitar el óxido platínico tratando la solucion de nitrato platínico, privada de ácido sulfúrico, por el carbonato cálcico, digerir despues el precipitado con el ácido acético, á fin de separarla cal que contiene; y lavarle en seguida con ácido acético diluido; hasta tanto que las aguas de locion no precipiten por el ácido oxálico. El residuo es un polvo de color pardo de sombra, el cual, espuesto al calor, se descompone con explosion; contiene por lo tanto ácido acético.

Doebereiner aconseja mezclar el cloruro platínico con un esceso de carbonato sódico, evaporar despues el líquido, hasta sequedad y calentar suavemente el residuo; por último, se separa el es-

ceso de cloruro y carbonato sódicos por medio del agua. Se obtiene un compuesto insoluble formado de 1 átomo de sosa, 3 de óxido platínico y 6 de agua; se puede separar la sosa por el ácido nítrico sin que se disuelva el óxido platínico.

El óxido platínico forma con los ácidos oxisales particulares, que tienen un color amarillo ó rojo, de las cuales solo se han examinado un corto número; tiene suma afinidad con las bases, y forma combinaciones insolubles con los álcalis, las tierras alcalinas, las tierras propiamente dichas y con muchos óxidos metálicos. Se obtiene la combinación de óxido platínico con la potasa, mezclando el cloruro platínico potásico con un exceso de hidrato potásico, añadiendo á la mezcla un poco de agua, á fin de que la masa pueda fundirse, y calentándola poco á poco hasta el rojo oscuro. La masa, despues de enfriada, tiene un color rojo de cinabrio. Tratándola por el agua, que apenas disuelve el óxido, se separa el álcali escedente y el cloruro potásico; despues se echa el residuo sobre un filtro y se le lava con agua. Se obtiene por este medio un compuesto que se asemeja al orin. Cuando se le lavá atraviesa desde luego el papel, y forma con el agua un liquido turbio de color amarillento; sin embargo, la mayor parte queda sobre el filtro. Contiene 7 por 100 de potasa, de la que no se le puede privar por las lociones. Se disuelve totalmente en el ácido clorohídrico pero con lentitud. Los ácidos sulfúrico y nítrico parece que no le disuelven, pero se apoderan del álcali, que es reemplazado por una porcion del ácido de que se ha hecho uso. Cuando se le calcina hasta el rojo naciente en vasos destilatorios; abandona la mitad de su oxígeno, y queda por residuo una combinación de potasa y óxido platinoso, que tiene un color oscuro. Detona con fuerza en contacto con los cuerpos combustibles.

La combinación del óxido platínico con el amoniaco tiene la propiedad de detonar, y se la conoce con el nombre de *platino fulminante*. Ha sido descubierta por Ed. Davy, y se obtiene del modo siguiente: se disuelve el sulfato platínico en agua, y se le precipita por el amoniaco. El precipitado es una subsal doble, que se descompone digeriéndola con una disolución diluida de hidrato sódico; en cuyo caso queda perfectamente pura la combinación de óxido platínico y amoniaco. Despues de lavada y desecada, se presenta bajo la forma de un polvo de color pardo oscuro, que detona á la

temperatura de + 214°, con la misma violencia que el oro fulminante. No hace esplosion por la chispa eléctrica, ni por el choque ó la percusion, y no absorbe el gas amoniaco. El ácido sulfúrico la disuelve y toma un color pardo oscuro; los ácidos nítrico y clorohídrico no la alteran. El gas ácido clorohídrico la trasforma poco á poco en sal platínica amoniacal.

El óxido platínico está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Platino	86,05	1
Oxígeno.	13,95	2

Peso atómico, = 1433,499 ; fórmula, = PtO² ó Pt.

Al tratar del osmio y del iridio, hemos dado á conocer un grado de oxidacion intermedio entre los óxidos osmioso y ósmico; é irídioso é irídico, y es muy natural presumir que el platino forme tambien un *óxido sobreplatínico*. Edmond Davy asegura que cuando se descompone el platino fulminante por el ácido nítrico hirviendo, queda un óxido de platino, que corresponde por su composicion á la de dichos óxidos intermedios. Si se mezcla el platino con hidrato ó nitrato potásicos y se les calcina fuertemente y por bastante tiempo, se obtiene un óxido de color amarillo verdoso, al que se puede privar de la potasa, hasta cierto punto, lavándole con agua. Pero este óxido contiene casi siempre platino metálico, el cual queda por residuo cuando se le disuelve en el ácido clorohídrico. Si se calcina fuertemente el compuesto de óxido platínico y de potasa con hidrato potásico, resulta una combinacion de potasa y óxido platínico de color mas oscuro, la cual, despues de lavada con agua, se disuelve en el ácido clorohídrico sin dejar residuo, cuando se la digiere con este ácido. Mezclando esta disolucion con cloruro potásico se forma primero en bastante cantidad un cloruro doble platínico-potásico, y por la evaporation se obtiene despues una sal prismática roja, que es cloruro potásico. Segun esto; no hay la menor duda de que el óxido que se produce en estas circunstancias contiene mas oxígeno que el óxido platínoso y menos que el platínico; pero en los ensayos que he practicado con objeto de analizarle, nunca he hallado el cloruro platínoso en una proporcion constante respecto al cloruro platínico, y he observado que siempre se conduce como una mezcla indeterminada de los óxidos

platinoso y platínico. Por consiguiente la existencia del óxido sobreplatinoso es todavía dudosa.

Platino é hidrógeno.

No sabemos con certeza si el platino se puede unir á el hidrógeno; sin embargo, las combinaciones que se obtienen por los procedimientos siguientes parece nos conducen á creer que esto suceda. Cuando se precipita por el amoniaco una mezcla de cloruro platínico y de cloruro férrico, se lava bien la combinacion de los dos óxidos metálicos, se la deseca y reduce despues al calor rojo naciente, en una corriente de gas hidrógeno, y en seguida se digiere el metal que resulta en ácido clorohídrico, por cuyo medio se disuelve el hierro, queda un cuerpo negro que carece de aspecto metálico; el cual desecado y puesto en contacto con alcohol, este no se inflama, pero si se le calienta se enciende á una temperatura inferior al rojo, produce una pequeña detonacion, y es lanzado en todas direcciones. Boussingault ha analizado esta combinacion, y ha demostrado que cuando se la calienta en el gas oxígeno, da 1,19 por ciento de su peso de agua, y por consiguiente contiene poco mas de 0,132 de hidrógeno, el que probablemente ha sido absorbido y se halla comprimido. Halló tambien 20 por ciento de hierro que no habia sido separado por el ácido clorohídrico, lo que dependió quizá en que no se prolongó lo bastante el contacto de este ácido, ó en que se hallaba muy diluido. Doebereiner cree que el compuesto en cuestion contiene gas oxígeno absorbido, el cual, por medio del calor, oxida instantáneamente una corta cantidad de hidrógeno que se halla químicamente combinado, y ocasiona por esta causa una esplosion. Como quiera que sea, este compuesto exige que se hagan nuevos trabajos. Es posible que la pequeña cantidad de hidrógeno que contiene, y cuya existencia ha sido demostrada por Boussingault, provenga de que gran parte del platino se encuentre aun combinado con el hierro.

Cuando se funde el platino con potasio y se trata la aleacion por el agua, este último metal se oxida y disuelve, y el platino se precipita en laminitas negras, las cuáles son análogas por su naturaleza á la combinacion anterior, que Humphry Davy considera como hidruro de platino.

SULFUROS DE PLATINO.

El platino se une al azufre tanto por la via seca como por la via húmeda. Si se calienta el platino muy dividido en el vapor de azufre, ambos cuerpos se combinan con desprendimiento de calor y luz. La combinacion rara vez resulta completamente saturada; tiene un color gris y lustre metálico; Solo conocemos dos grados de sulfuracion del platino.

1.º *Sulfuro platinoso.*

Se prepara triturando bien una mezcla de cloruro platínico-amónico y azufre, y calentándola despues en una retorta hasta que se desprenda toda la sal amoniaco y el esceso de azufre. El sulfuro que se obtiene es gris, y de un aspecto semejante al del platino metálico. Se prepara por la via húmeda, descomponiendo el cloruro platinoso por un sulfhidrato; despues de lavado, se le puede desecar sin que se descomponga. Cuando se le calienta en vasos abiertos, el azufre se quema y queda el platino puro.

El sulfuro platinoso se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Platino	85,98	1
Azufre	14,02	1

Peso atómico, = 1434,664; fórmula, = PtS ó Pt.

Sulfuro platínico.

Se obtiene disolviendo en agua el cloruro platínico, y vertiendo la disolucion gota á gota sobre un sulfhidrato, ó bien descomponiendo una disolucion de cloruro platínico-sódico por el gas sulfido hídrico. (Si se hace atravesar este gas por una disolucion ordinaria de platino, se forma un precipitado que detona parcialmente cuando se le calienta). El sulfuro de platino tiene un color pardo oscuro que se vuelve negro por la desecacion. Si se le deseca al aire libre, parte del azufre se convierte en ácido sulfúrico, el que se produce en tanta cantidad, que el sulfuro queda humedecido, y si se le ha

colocado sobre papel, este se carboniza; pero si se le deseca en el vacío, sobre el ácido sulfúrico, no se altera. Cuando se le somete á la destilacion, abandona la mitad de su azufre al calor rojo naciente, y se convierte en sulfuro platinoso.—Segun Doebereiner, si se introduce el sulfuro platinico desecado al aire en el gas óxido carbónico, este se descompone; la mitad del carbono se combina con el sulfuro platinico, y el gas se trasforma en ácido carbónico quedando reducido á la mitad del volúmen que tenia.

Quando se mezcla una disolucion alcohólica de cloruro platinico con sulfido carbónico, se obtiene, como con el iridio, un sulfuro de platino, que adquiere una consistencia gelatinosa. Despues de evaporar el liquido á la temperatura de la ebulicion y desecar el sulfuro en el vacío, este tiene un color gris negruzco, y conduce la electricidad; su peso específico es 7,224, y se acidifica al poco tiempo, cuando se le espone al aire. Es inatacable por los álcalis y por el ácido nítrico de la densidad de 1,12; pero si se le hierve con ácido nítrico concentrado ó se le pone en contacto con el mismo ácido fumante se trasforma en sulfato platinico. Si se deja que se acidifique al aire, queda un sulfuro de platino que tiene la facultad de convertir el alcohol en ácido acético; pero no se enrojece por el vapor alcohólico.

Los dos sulfuros de platino hacen veces de sulfobases, y el sulfuro platinico se combina con las sulfobases mas electropositivas que él; á esto es debido el que se disuelva, si bien en corta cantidad, en los álcalis cáusticos, en los carbonatos, sulfhidratos y sulfuros alcalinos. Las disoluciones tienen un color pardo oscuro, y cuando se las trata por un ácido, el sulfuro que se precipita es de color de castaña.

El sulfuro platinico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Platino	75,41	1
Azufre	24,59	2

Peso atómico, = 1635,829; fórmula, = PtS_2 ó Pt .

Fosfuro de platino.

El platino se combina fácilmente con el fósforo en las mismas circunstancias en que lo efectúa con el azufre; en cuyo caso se vuel-

ve quebradizo y fusible. Por lo regular se deterioran los crisoles de platino, cuando se espone en ellos los fosfatos á una temperatura elevada, y cae por casualidad algo de carbon. El fosfuro de platino tiene un color blanco semejante al de la plata; es duro, de testura cristalina y mas fusible que la plata. Ed. Davy asegura que se obtiene el platino combinado con el maximun de fósforo, calentando una mezcla de sal platinica amoniaca y fósforo, y que resulta un fosfuro ad minimum, cuando se calienta en el vacío una mezcla de polvo de platino y fósforo. En el primer caso, el producto debe contener 30 por ciento de fósforo, y en el segundo 17,5; pero estas proporciones varian segun la temperatura, y por lo tanto no se pueden considerar estos dos fosfuros como combinaciones definidas. Este mismo químico cree haber hallado que el fosfuro de platino fundido cristaliza en cubos. Pelletier ha propuesto emplear el fósforo en vez del arsénico, para hacer maleable el platino.

Carburo de platino.

El platino tiene suma tendencia á combinarse con el carbono. Cuando se calientan los crisoles de platino á la simple llama de una lámpara de alcohol, de modo que el metal se halle en contacto con el interior de la llama, se nota que se cubren de una especie de hollin, del que cada partícula contiene platino; este queda despues de la combustion del hollin. Si se quema el hollin que se halla adherido al crisol, se observa que este se cubre de un polvo gris en toda la estension que ocupaba aquel. Este polvo es platino, y separándole por medio del agua, pone á descubierto la superficie del crisol, la cual se encuentra corroida.

Zeise ha conseguido producir una combinacion de platino y de carbono en proporciones definidas: se obtiene calentando en una retorta, hasta el rojo, un compuesto de óxido cénilico y de cloruro platinoso (cuerpo que descrihiremos en la *Química orgánica*, entre los productos de la destilacion seca), por cuyo medio el carburo de platino queda en la retorta. Este carburo es un polvo negro como el hollin, que tizna los cuerpos con quienes se le pone en contacto. Espuesto á un calor suave, se quema el carbono y se convierte en ácido carbónico, dejando por residuo 88,88 por ciento de platino en estado pulverulento. El agua régia disuelve el platino, y

deja el carbono modificado del mismo modo que el que ha estado en contacto con el ácido nítrico. La composición del carburo de platino se representa por PtC^2 .

Segun parece, se forma tambien una combinación análoga por la via húmeda, cuando se mezcla una disolución de ácido tártrico con el cloruro platínico y se hierve el líquido, en cuyo caso se precipita carburo de platino.

Boruro de platino.

Segun Collet-Descotils, se obtiene este compuesto fundiendo el platino con borax y carbon. La combinación es dura, frágil, algo cristalina, y produce ácido bórico cuando se la disuelve en el agua régia.

Siliciuro de platino.

Collet-Descotils demostró que se puede fundir en un crisol de Hesse á un buen fuego de forja, una mezcla de platino y polvo de carbon, y que resulta un cuerpo que consideró como carburo de platino. Esto me decidió á hacer algunas experiencias con objeto de preparar el platino maleable valiéndome del pretendido carburo de platino, y empleando el mismo procedimiento que para el hierro; pero el platino fundido quedó sin experimentar alteracion, aun despues de haber estado por bastante tiempo espuesto á un calor rojo blanco. Posteriormente, Boussingault hizo ver que el platino fundido que se obtiene por este medio era siliciuro de platino. Sucede en este caso, que el platino se combina con el carbono, pero en contacto con el crisol, este último cuerpo reduce el ácido silícico, y se forma por este medio un siliciuro de platino fusible. Se le obtiene con suma facilidad esponiendo la mezcla á un buen fuego de forja por espacio de una hora. Es frágil, y de testura granuda; se densidad es próximamente=18,0, ó menos, según la cantidad de silicio que contiene. Se disuelve con mucha dificultad en el agua régia, á causa de que se cubre de una costra bastante gruesa de silicio, que impide el contacto del ácido; por lo que es preciso sacarle de vez en cuando, y separar mecánicamente esta costra.

Aleaciones de platino.

El platino se une fácilmente á la mayor parte de los metales. Cuando los cuerpos de que se hace uso se hallan en proporciones convenientes, se produce algunas veces un desprendimiento considerable de luz. Fox ha observado que fundiendo el platino con estaño, antimonio, zinc ó plomo, la mezcla se calienta hasta el rojo blanco completo. Si se arrollan juntas dos láminas, una de plomo y otra de platino, y se las enrojece por un extremo, la masa se calienta en el acto de la combinacion, hasta el punto de hallarse lanzada en todas direcciones.

El platino tiene mucha afinidad con el *potasio*, y se combina con él á una temperatura elevada. Cuando se trata la aleacion por el agua, se separan las laminitas negras de que ya hemos hablado, las que son, segun Davy, una combinacion de platino é hidrógeno.

El platino que se obtiene por la descomposicion de la sal platínica amoniacal se une al *arsénico* con desprendimiento de luz, y la aleacion que se forma es fusible. Si se funde una mezcla de partes iguales de platino y arsénico, se obtiene 1 parte y $\frac{1}{2}$ de arseniuro de platino.

Partes iguales de platino y de *molibdeno* forman una masa compacta, de color gris claro y frágil, que tiene lustre metálico. Una parte del primero y cuatro del segundo producen una aleacion gris azulada, dura, quebradiza y de testura granujienta.

Con el *tungsteno* forma una masa metálica gris y quebradiza.

El platino se une á el *antimonio*, y produce una aleacion dura, frágil y de testura fino-granosa; se puede separar la mayor parte del antimonio por la calcinacion. Fox ha propuesto un método para dar coherencia al platino, que consiste en fundirle con antimonio, y separar despues este metal por medio de la tostacion, como hemos indicado al tratar del oro; en seguida se forja el botoncito de platino que resulta.

La aleacion de platino y de *iridio* es perfectamente maleable cuando la cantidad de este último metal no pasa de algunos centésimos; es mucho mas dura que el platino puro, y resiste mejor que este á la accion del fuego y de los reactivos; por lo que es muy

á propósito para la confeccion de los utensilios de química. Si la cantidad de iridio es mayor, le hace tan frágil que se hiende cuando se le golpea con el martillo; cuando la aleacion contiene partes iguales de ambos metales es enteramente frágil, pero se la puede forjar.

El platino forma con el *zinc* una aleacion gris azulada muy fusible, y tan quebradiza, que se la puede reducir á polvo con facilidad. Cuando se la espone á una temperatura elevada, se quema el *zinc*; mas por este medio no se puede separar totalmente este metal del platino, porque la masa que queda, en la que existe menos *zinc*, es muy poco fusible.

El *estaño* y el platino constituyen una aleacion dura, quebradiza, y de fractura grueso-granosa. Basta la presencia de una corta cantidad de platino para disminuir la maleabilidad del *estaño*.

El platino se combina con la mayor facilidad con el *plomo*; es suficiente verter plomo fundido en un crisol de platino, para que este disuelva durante el enfriamiento una porcion considerable del metal que constituye el crisol.

El *bismuto* se une tambien al platino, y se puede separar parte de este último por la licuacion.

El *cobre* se combina fácilmente con el platino, Con partes iguales de estos dos metales se obtiene una aleacion de color rojo bajo, la cual carece de ductilidad; $\frac{1}{26}$ de platino da á el cobre un color de rosa; esta aleacion es dúctil, y cuando se la rompe ofrece una fractura fino-granosa; se conserva mejor al aire que el cobre puro. Segun Clarke, se obtiene una aleacion dúctil y de color amarillo de oro, fundiendo partes iguales de cobre y platino. Cooper ha obtenido una aleacion de este mismo color, fundiendo 7 partes de platino, 16 de cobre, y 1 de *zinc*. (V. *Zinc*).

Partes iguales de platino y de *nikel* producen una aleacion fusible, de color amarillo bajo y susceptible de recibir un hermoso pulimento, la cual posee como el *nikel* la propiedad de ser atraída por el iman.

El *cobalto* forma tambien una aleacion fusible.

El *mercurio* carece de accion sobre el platino forjado; pero el metal que se obtiene por la descomposicion del cloruro platíco-amónico, se combina fácilmente con él, á una temperatura al-

go elevada. La masa se calienta mientras se efectúa la combinación. La amalgama es viscosa y tan blanda como la manteca de vacas, pero se endurece con el trascurso del tiempo. Después de separar parte del mercurio por la destilación, á una temperatura inferior al rojo, queda una masa ampollosa fácil de reducir á polvo, del que se puede todavía desalojar nueva cantidad de mercurio por medio de la calcinación. Si se hierve este polvo con ácido nítrico de la densidad de 1,21, hasta que este no disuelva mas, se obtiene un residuo pulverulento que, segun Boettger, contiene todavía de 7 á 8 por ciento de mercurio, el que no quita al platino la propiedad de enrojarse al aire por la influencia de una corriente de hidrógeno, ni la de convertir el alcohol en ácido acético. Se puede separar completamente el mercurio calcinándole por bastante tiempo á una temperatura muy elevada. Si se trata inmediatamente por el ácido nítrico la amalgama recién preparada, se obtiene, segun dicho químico, un polvo de platino que carece de esta propiedad.

La *plata* se une fácilmente al platino, y forma con él una aleación poco fusible, mucho menos dúctil que la plata; la que se puede descomponer en parte por la licuación. Una cantidad muy pequeña de platino da mas solidez á la plata; pero basta añadir á esta 7 por ciento de platino, para disminuir su ductilidad y blancura. Cuando la cantidad de platino escede de 5 por ciento, y se copela la plata, se observa que experimenta poco movimiento, y no ofrece el fenómeno de la fulguración. Si se trata la aleación de platino y de plata por el ácido nítrico, se obtiene una disolución que contiene siempre el platino en tanta cantidad, que puede sacarse partido de esta propiedad para purificar el oro platinífero; para esto se le funde con plata, y se le trata por dicho ácido, el cual disuelve el platino y la plata.

La inalterabilidad del platino al fuego, su insolubilidad en la mayor parte de los ácidos y la ninguna acción que ejercen sobre él el azufre y el mercurio cuando está forjado, contribuyen á que sea mas á propósito que ningun otro metal para la construcción de utensilios de cocina y de química, y sobre todo para la confección de crisoles. Es algo caro, pero mucho menos que el oro, y después de trabajado su valor es próximamente igual al de cuatro veces y media su peso de plata que contenga una séptima parte de cobre.

Siempre que se hace uso de vasijas de platino, es necesario tomar las precauciones siguientes para que no esperimenten deterioro.

a. No debe operarse con mezclas que puedan producir cloro.

b. Es preciso no fundir en ellas nitro ni ninguno de los álcalis cáusticos, pues aun cuando se haya escludido el aire, hacen pasar el platino al estado de óxido platinoso, el cual se disuelve en el álcali y le da un color verde oscuro; cuando se opera al aire libre, el platino, segun queda dicho, pasa al grado superior de oxidacion.

c. No deben calcinarse mezclas que puedan dejar por residuo un metal ó fósforo: por ejemplo, ninguna sal metálica cuyo ácido sea vegetal; porque en este caso el platino se combina con los metales reducidos, y cuando se disuelven estos por medio de los ácidos se separa al mismo tiempo el platino con quien estaban unidos, y queda un hoyito en el crisol.

d. Hay que evitar el elevar la temperatura hasta el rojo blanco, cuando se calcinan los óxidos metálicos que no tienen mucha afinidad para el oxígeno, tales como los de plomo, bismuto, cobre, cobalto, níquel y antimonio; porque, aunque estos óxidos no son reductibles por sí, pasan al estado metálico por su contacto con el platino calentado hasta el rojo blanco, y se combinan con él. Verdad es que se puede separar el metal extraño esponiéndole alternativamente á la accion de un ligero calor rojo y de los ácidos; pero las paredes del crisol quedan tan porosas, que se le puede desechar como inútil.

e. En las calcinaciones fuertes y prolongadas, es preciso preservar el crisol del contacto del carbon; pues de lo contrario, el platino se va combinando por la accion simultánea del carbon y de las cenizas, con cantidades de silicio cada vez mayores, y despues de algunos años de servicio, el crisol se hace quebradizo y se hiende.

Las grietas ó hendiduras que se forman en los crisoles de platino se pueden tapar con oro; pero cuando se somete un crisol así reformado á una fuerte calcinacion, el oro penetra en el platino, y vuelven á aparecer las grietas. Segun Marx, se puede sacar partido de la propiedad que tiene el platino de poderse forjar, para componer un crisol que presente grietas ó agujeros. Para esto se clava una laminita estrecha de platino sobre la hendidura ó el agujero, despues de haber limpiado bien las superficies sobre que se ha de colocar; se calienta en seguida el crisol hasta el rojo blanco, y se golpea

suavemente este punto con un martillo, de tal modo que no sufra la menor alteracion en su forma. Repitiendo varias veces esta operacion, se consigue que se una la laminita al crisol.

La mayor parte del platino se destina á la confeccion de los grandes vasos destilatorios, que se emplean en las fábricas de ácido sulfúrico para concentrar este ácido, y tambien para la construccion de unos vasos de bastante capacidad, de que se hace uso para disolver la plata que se halla unida á otros cuerpos, la que se separa despues por un método particular. En Rusia se acuña ya moneda con este metal. Se ha principiado tambien á hacer uso del platino para cubrir los utensilios de cobre que se emplean en las cocinas. Cooper ha hecho ver que el precipitado que forma el nitrato mercurioso en una disolucion de platino, da el esmalte negro mas hermoso que se puede producir, cuando despues de haberle desecado y privado por la sublimacion del cloruro mercurioso, se le funde con strass ó con un flujo ordinario. En el dia se usa bastante la esponja de platino en las lámparas de hidrógeno, para inflamar el gas. Para que conserve esta propiedad, es preciso preservarle del polvo y de ciertas emanaciones, con especialidad de los vapores amoniacales, sin cuya precaucion pierde muy pronto la propiedad que le hace tan útil, y solo se la puede restituir por algunas horas, calcinándole á un calor rojo. El mejor método de preparar el platino para estos usos, consiste en formar unos pincelitos con asbesto, cuyos filamentos convergen hácia la estremidad; en seguida se les sumerge en agua, se les espolvorea con la sal platinica amoniacal bien pulverizada y se les deseca y calcina despues á fin de que se reduzca el platino. La parte saliente de los filamentos de asbesto se encuentra en este caso cubierta de polvo de platino, y conducen tan débilmente el calor, que en el momento que se halla en contacto con el hidrógeno, hay una elevacion tan considerable de temperatura que el gas se inflama.

Amoniac y óxido de amonio copulados con los compuestos platinicos.

El platino tiene la propiedad de combinarse, tanto en estado metálico como en el de cloruro, con la amida, y de servir en este caso de cópula á el amoniaco, á el amonio y óxido de amonio, con

los cuales se une de tal modo que es imposible separarle por los medios comunmente empleados. Gros descubrió en 1838, en el laboratorio de Liebig, una de éstas combinaciones, la cual está formada de óxido de amonio y de cloro-amiduro de platino, y Reiset descubrió tambien otra en 1840, compuesta de óxido de amonio y de amiduro de platino. A falta de otros nombres mas propios, se les han dado las denominaciones de base de Gros y base de Reiset.

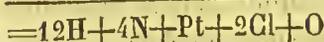
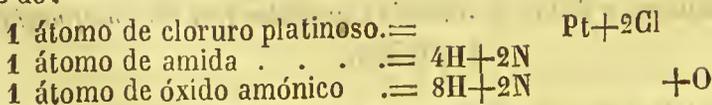
Base de Gros ó cloro-amiduro de platino amónico.

Hasta el presente no se ha podido aislar este compuesto; solo se le obtiene en estado de sal, combinado con los oxácidos ó con los cuerpos halógenos. Se produce cuando se digiere á un calor suave, con ácido nítrico, una combinacion de color verde que está formada de 1 átomo de cloruro platinoso y 1 equivalente de amoniaco, que se denomina *cloruro platinoso amoniacal*, cuya preparacion y propiedades daremos á conocer estensamente al tratar de las sales de platino. El ácido adquiere en un principio un color pardo; pero prolongando la digestion, el polvo verde se vuelve blanco. Llegado este caso la trasformacion es completa, y se suspende la accion del ácido, porque si se prolongase, el polvo se volveria amarillo á causa de que se forma una sal platinica amoniacal.

Este polvo blanco es un nitrato de la nueva base, el cual es insoluble en el ácido nítrico, y se halla mezclado con cierta cantidad de platino reducido, el que se separa por medio del agua que disuelve la sal. Segun las análisis hechas por Gros con varias de estas sales, la nueva base se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Hidrógeno	3,39	12
Nitrógeno	16,09	4
Platino	55,93	1
Cloro	20,06	2
Oxigeno	4,53	1

ó de:



Peso atómico, = 2205,103; fórmula, = $\text{NH}^2\text{PtCl} + \text{NH}^2$. Cuando

se combina con los hidrácidos, el hidrógeno de estos se une, como de ordinario, á el oxígeno del óxido amónico, y el cuerpo halógeno se combina con el amonio.

La teoría de la formación de esta base es la siguiente: El cloruro platinoso amoniaco está compuesto de $\text{NH}_3 + \text{PtCl}$. Se necesitan 2 átomos de este cuerpo para formar 1 de la nueva base. El platino de uno de estos dos átomos se reduce al estado metálico, interin que el equivalente de cloro se une á otro de hidrógeno del amoniaco; el cual se convierte en este caso en 1 equivalente de amida, que se combina con el átomo de cloruro platinoso amoniaco que no se ha descompuesto, en tanto que el amoniaco de este último se trasforma, por la influencia del ácido, en óxido de amonio copulado con el cloro-amiduro de platino; que le acompaña en la combinacion que forma con el ácido nítrico. El ácido clorohídrico que se produce en esta reaccion es la causa de que, por el contacto demasiado prolongado del ácido nítrico, cuya mezcla con el ácido clorohídrico constituye una agua régia débil, la sal que se produce se destruya y se convierta en sal platinica amoniaco.

Probablemente esta base puede existir aislada, en cuyo caso debe ser soluble en el agua; porque cuando se mezcla la solución de una de estas sales con la potasa ó cal cáusticas, el ácido se une á la base más fuerte, sin producción de amoniaco. Pero si se hierve la mezcla, se desprende amoniaco á causa de que la nueva base se descompone, en tanto que la base más energética se convierte en cloruro á espensas del cloruro platinoso; el líquido filtrado precipita con el nitrato argéntico, lo cual no sucedia antes. Se llegará en efecto á obtenerla, empleando otros métodos más convenientes. Las sales de esta base que han sido examinadas hasta el día, las describiré entre las sales amónicas copuladas.

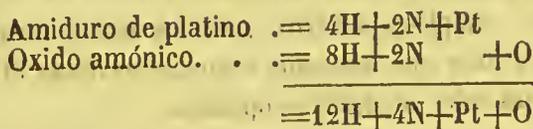
Base de Reiset ó amiduro de platino amónico.

Se obtiene aislada hirviendo el cloruro platinoso amoniaco (y aun el cloruro platinico, segun Kane) con el amoniaco cáustico, y añadiendo de vez en cuando nuevas porciones de este hasta que se disuelva completamente, para lo que se necesita una ebulición prolongada. El líquido contiene en este caso el cloruro de la nueva base, el cual se puede separar, bien sea evaporando la solución y haciendo que cristalice la sal, ó mejor aún mezclando el líquido

con alcohol, que la precipita. Se lava despues la sal con alcohol, se la redisuelve en agua y se trata la solucion por el sulfato argéntico hasta que deje de precipitarse cloruro argéntico; entonces el sulfato de la nueva base se halla disuelto en el liquido. Se mezcla este con agua saturada de barita, hasta que deje de formarse sulfato de barita, y despues se le filtra y evapora á un calor suave, ó todavía mejor en el vacío sobre el ácido sulfúrico; en razon á que el liquido atrae el ácido carbónico de la atmósfera. Por último se depositan unos cristales prismáticos, que carecen de olor, pero su sabor es alcalino y tan cáustico que se le puede comparar con el de los álcalis cáusticos fijos. Al copularse el óxido de amonio con el amiduro de platino, conserva sus elementos reunidos con tanta fuerza, que resiste la temperatura de la ebulicion sin producir amoniaco, es decir, sin que se descomponga en agua y amoniaco; y como la cópula no contiene cloro, tampoco los álcalis cáusticos ejercen accion descomponente sobre él á la misma temperatura. La nueva base se combina con todos los ácidos y forma sales; con algunos de ellos, por ejemplo con el ácido carbónico, produce sales neutras y ácidas. Segun la análisis de Reiset está compuesta de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Hidrógeno.	4,248	12
Nitrógeno.	20,090	4
Platino.	69,988	1
Oxigeno	5,674	1

ó de:



Peso atómico, = 1762,449; fórmula, = $\text{NH}^2\text{Pt} + \text{NH}^4$. Asi es que quitando á la base de Gros 1 equivalente de cloro, se tiene la de Reiset; la cual se la puede convertir fácilmente en la primera. Cuando se trata el cloruro de la base de Reiset, = $\text{NH}^2\text{Pt} + \text{NH}^4\text{Cl}$, por una corta cantidad de ácido nítrico, se desprende un poco de gas óxido nítrico, y el liquido contiene entonces el nitrato de la base de Gros, = $\text{NH}^2\text{PtCl} + \text{NH}^4\text{N}$. En esta reaccion sucede que el

cloro del cloruro de amonio de la primera sal se combina con la cópula , y el amonio se oxida á éspensas del ácido nítrico para formar el óxido amónico. Se ignora si, de un modo inverso , separando el cloro se puede trasformar la base de Gros en la de Reiset.

Cuando se espone á un calor suave el amiduro de platino amónico cristalizado, pierde 1 átomo de agua y se convierte en amoniaco copulado con el amiduro de platino. El agua y los ácidos le trasforman nuevamente en la combinacion de óxido amónico. A una temperatura mas elevada se descompone, se desprende gas amoniaco, hidrógeno y nitrógeno, y queda por residuo platino metálico. Las sales que forma esta base se describirán tambien en el tratado de la *Halurgia* (historia de las sales).

5.º DEL PALADIO.

El paladio acompaña por lo comun al mineral de platino, del que, como ya hemos visto, constituye una pequeña parte. Wollaston halló entre los minerales de platino de la América meridional unos granos aplastados de paladio puro; pero estos granos eran muy raros y se distinguian por su testura radiada, cuyos radios partian de un punto del borde ó arista. Posteriormente se ha hallado este metal en mayor cantidad combinado con el oro, en el *Ouro poudre* (oro podrido) de Capitanía-Propez, en la América del sud; este *Ouro poudre* está constituido en 100 partes de 85,98 de oro, 9,85 de paladio y 4,17 de plata. Encuéntrase tambien el paladio en el mineral de oro de la mina de Gorgo-Soco en el Brasil, sobre un mineral de hierro. El oro se halla cubierto de una capa ocrácea formada de hidrato de óxido férrico que contiene ademas óxido paladio-so. Tambien existe en Europa el metal que nos ocupa. Zinken y E. Bennecke le han hallado cerca de Tilkerode, en Harz, acompañado de oro nativo y de seleniuro plúmbico. El paladio en un principio era muy raro, pero al presente se encuentra en el comercio aleado con la plata procedente de la afinacion del oro paladifero de Gorgo-Soco.

El paladio fué descubierto por Wollaston en 1803, quien antes de dar á conocer su nombre entregó cierta cantidad de él á un mercader de minerales de Londres, llamado Forster, para que la vendiese. Las opiniones acerca de la naturaleza y origen de este

metal se hallaban divididas; sin embargo, la generalidad consideraba el nuevo metal como un producto del método que Mussin-Puschkin había propuesto para trabajar el platino por medio del mercurio. Chenevix anunció después que había llegado á obtener artificialmente el paladio; mezclando una disolucion de platino con otra de mercurio, añadiendo sulfato ferroso disuelto y fundiendo la mezcla precipitada; pero su método no dió este resultado á ninguno de los que repitieron la operacion, y luego se supo que para fundir el precipitado, hacia uso del carbon y del borax, y que lo que tenia por paladio era una combinacion de platino, silicio y oro. Finalmente, Wollaston publicó el método por el cual había obtenido el metal hasta entonces problemático. Se disuelve el mineral de platino en el agua régia y se evapora la disolucion hasta que se desprenda el exceso de ácido, ó bien se la satura con mucho cuidado con sosa cáustica; despues se vierte en el líquido una disolucion de cianuro mercúrico, hasta que deje de formarse precipitado. Suele suceder que el precipitado no se produce hasta pasado algun tiempo. El paladio es el que únicamente se precipita, á causa de que ningun otro metal de los que le acompañan descompone la sal mercúrica. El precipitado que es de color amarillo claro, produce paladio puro, cuando se le espona á una temperatura muy elevada. Por este medio se obtiene del mineral de platino próximamente un $\frac{1}{2}$ por 100 de paladio.

Para estraer el paladio de la disolucion del mineral de platino (véase pág. 66), de la que se ha precipitado la mayor parte del platino por el cloruro potásico ó amónico, se procede del modo siguiente: Se acidula este liquido con ácido clorohídrico, y se precipitan los metales que se hallan disueltos por el hierro ó por el zinc puro; el hierro ó el zinc quedan disueltos. Se digiere el precipitado metálico con ácido clorohídrico, se le lava bien y disuelve en el agua régia. La disolucion contiene en este caso platino, rodio, iridio, paladio y cobre; se la neutraliza tan exactamente como sea posible con carbonato sódico, y despues se añade cianuro mercúrico. Pasados algunos momentos, se forma un precipitado blanco de cianuro paladioso que se lava sobre un filtro. El cianuro paladioso es blanco cuando está puro, pero obtenido por el medio que acabamos de indicar tiene ordinariamente un color verdoso, debido á un poco de cobre que se precipita con él. Para privarle del cobre,

metal que se halla tambien en el precipitado obtenido por el método de Wollaston, se quema el cianuro paladioso, se redisuelve el metal en agua régia, se añade al líquido vez y media tanto cloruro potásico como existe de paladio disuelto, se evapora hasta sequedad y se añade á lo último un poco de agua régia. Se forma un cloruro doble paládico y potásico de color rojo oscuro, que es insoluble en el alcohol; se le reduce á polvo fino y se le lava con alcohol, por cuyo medio se disuelve el cloruro doble cúprico y potásico. Se extrae el paladio de la sal doble que queda esponiéndola á una temperatura elevada en un crisol de porcelana, ó bien mezclándola con sal amoniaco y calcinando la materia á un fuego menos intenso.

Para extraer en grande el paladio del mineral de oro de Gorgo-Soco se procede del modo siguiente: Se funde el oro con $2\frac{1}{2}$ veces su peso de plata, y un flujo formado de nitro y borax, y se le granula, vertiéndole en una masa de agua, despues de haberle hecho pasar por un diafragma agujereado; se le trata en seguida por el método de incuacion y se le espone á la accion del ácido nítrico, que disuelve la plata, el paladio, algunas veces un poco de platino y no ataca el oro. Se trata la disolucion que se obtiene, en la que existe un poco de cobre y plomo y algunas veces platino, con otra de sal comun, hasta que deje de formarse cloruro argéntico; despues se filtra el líquido y se le precipita por el zinc. El precipitado metálico que se obtiene por este medio se lava, bien, se disuelve en el ácido nítrico y se sobresatura la disolucion con amoniaco: el óxido paladioso que se precipita en un principio, se disuelve al mismo tiempo que el óxido cúprico, y queda óxido plúmbico mezclado con óxido platínico. Se filtra el líquido y se le satura con la posible exactitud con ácido clorohídrico; en cuyo caso se precipita un polvo amarillo que es cloruro de paladio amoniacal; el clorido cúprico queda en disolucion, así como tambien una cortísima cantidad de cloruro paládico. El polvo amarillo despues de lavado y calcinado, deja la mitad de su peso de paladio en estado pulverulento. El paladio que queda en la solucion cúprica filtrada se precipita cuando se la mezcla con formiato potásico; y se le somete á la ebulicion; el paladio se reduce y precipita, y el cobre permanece disuelto.

El paladio es tan difícil de fundir como el platino, para lo

que hay que emplear los mismos medios que exige el último de estos dos metales. Sin embargo, se le puede forjar como el platino, aunque con mas dificultad. Wollaston preferia fundir el paladio con azufre, lo que es bastante fácil. Cuando se fundia con borax á una temperatura elevada la combinacion asi obtenida, se volatilizaba el azufre y el paladio quedaba bajo la forma de una masa bien unida y perfectamente maleable.

Segun G. Rose, el paladio es isomorfo con el platino y el iridio, y dimorfo como estos. Se encuentra bajo la forma de cristales hexaédricos en el mineral de platino del Brasil, y en la de tablas hexagonales en Harz. Las sales de paladio son isomorfas con las de platino é iridio.

Es muy parecido al platino y muy maleable. Su calórico específico, segun Régnault, es $=0,05927$. El peso específico del paladio fundido es de 11,3, y de 11,8 cuando se halla reducido á láminas. Tiene muy poca afinidad para el oxígeno y no se oxida cuando se le espone al calor rojo blanco; pero á cierta temperatura su superficie toma un color azulado debido á un subóxido que se forma, el cual se reduce á una temperatura mas elevada. Tampoco se oxida en el polo positivo de la pila eléctrica, y á la temperatura de la ebulcion apenas le atacan los ácidos sulfúrico y clorohídrico concentrados; sin embargo, les comunica un color mas ó menos rojo. El ácido nítrico le disuelve y toma un color rojo pardusco; el ácido se convierte en ácido nitroso, pero nó se nota desprendimiento de gas nitroso, á no ser que se caliente el líquido, en cuyo caso el ácido nitroso se descompone; se disuelve fácilmente en el agua régia. Cuando se evapora hasta sequedad una disolucion alcohólica de iodo sobre el paladio este se ennegrece, lo que no se observa con el platino; por cuyo medio se pueden distinguir estos dos metales cuando están trabajados.

El átomo de paladio pesa 665,899, y se representa por Pd.

ÓXIDOS DE PALADIO.

El paladio tiene mucha mas afinidad para el oxígeno que el platino, y forma un subóxido y dos óxidos básicos.

1.º *Subóxido de paladio.*

Se forma cuando se calienta el paladio á un calor rojo débil; el metal se cubre de una capa azulada sumamente ligera, cuyo espesor no aumenta por mucho que se prolongue la accion del calor: por esta propiedad se puede distinguir fácilmente una lámina de paladio de otra de platino. Se han hecho muchos ensayos infructuosos para obtener este subóxido en cantidad suficiente para estudiarle, hasta que Kane hizo ver que el óxido paladioso calentado hasta que principia á desprenderse gas oxígeno y teniéndole espuesto á esta temperatura ínterin se observa que hay produccion de este gas, pierde la mitad de su oxígeno y se convierte en subóxido. Este subóxido, que se presenta bajo la forma de un polvo negro, se reduce á una temperatura elevada. No se ha conseguido combinarle con los ácidos, porque le descomponen en óxido paladioso que se disuelve y en paladio metálico. El subóxido de paladio está compuesto segun Kane de :

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Paladio	93,02	2
Oxígeno	6,98	1

Peso atómico, =1431,798 ; fórmula, =Pd²O ó Pd.

2.º *Oxido paladioso.*

Este óxido de paladio es el primero que se conoció. Se obtiene disolviendo el paladio en el ácido nítrico; evaporando la disolucion hasta sequedad y calcinando suavemente el nitrato. El óxido queda bajo la forma de una masa negra, que se disuelve en los ácidos con dificultad y con lentitud. Se puede obtener tambien mezclando una sal de paladio con carbonato potásico, calentando la materia hasta el rojo naciente y disolviendo en agua la masa salina; en cuyo caso queda óxido paladioso puro. Por la via húmeda se obtiene el *hidrato paladioso*, precipitando la disolucion de una sal paladiosa por un exceso de carbonato potásico ó sódico: se desprende gas ácido carbónico y el hidrato, que tiene un color pardusco muy oscuro, se precipita. Espuesto á un ligero calor rojo, abandona

su agua, pero no se reduce sino á un calor fuerte. No se le puede precipitar por un álcali cáustico, porque el precipitado que se forma es una subsal, que se disuelve en un exceso de álcali y produce un liquido incoloro. El paladio se oxida con mucha dificultad cuando se le calcina con el hidrato potásico y el nitro, y el óxido que se forma en este caso, no es el grado mas elevado de oxidacion, sino el óxido paladioso.

Hasta el presente no se ha podido obtener el óxido sobrepaladioso.

El óxido paladioso está constituido de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Paladio.	86,94	1
Oxigeno	13,06	1

Peso atómico, =765,899: fórmula, =PdO ó Pd.

3.º Oxido paládico.

Se prepara con el cloruro paládico y potásico seco (porque esta sal se descompone cuando se la disuelve en el agua) vertiendo sobre él un ligero exceso de una disolucion de hidrato ó carbonato potásicos, cuidando de añadir una pequeña cantidad cada vez y de agitar bien la mezcla. En este caso se separa un cuerpo de color pardo amarillento, compuesto de óxido paládico, agua y álcali. Si se vierte de una vez un exceso de álcali sobre la sal paládica, se disuelve completamente; pero la disolucion que tiene un color pardo oscuro, se vuelve inmediatamente gelatinosa y deja depositar la mayor parte del óxido. No se puede separar el álcali de esta combinacion por medio de las lociones, y los ácidos que se apoderan de él, disuelven al mismo tiempo el óxido. Si se hierve la disolucion alcalina de cloruro paládico, se precipita todo el óxido paládico; el precipitado no contiene agua, pero el óxido paládico se halla combinado con álcali. El hidrato pardo, cuando está seco, tiene un color amarillo oscuro, semejante al de la tierra de Colombia. Si se le lava con agua hirviendo, pierde una parte considerable de su agua y se vuelve negro. Cuando se calienta el hidrato seco en vasos destilatorios, se descompone con suma violencia, y el agua se desprende con la mitad del oxígeno, con tal rapidez que el resi-

duo se halla lanzado fuera del vaso. El óxido que no contiene agua en estado de combinacion , abandona tranquilamente el oxígeno. El óxido paládico, no obstante la potasa que contiene, se disuelve en los oxácidos con suma dificultad, cuyas disoluciones son amarillas. Con el ácido clorohídrico diluido produce cloro , al paso que cuando está concentrado le convierte en cloruro paládico y potásico.

El óxido paládico está compuesto de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Paladio	76,90	1
Oxígeno	23,1	2

Peso atómico, =865,899 ; fórmula, =PdO² ó Pd.

Sulfuro paladioso.

El paladio se combina fácilmente con el azufre , con desprendimiento de luz. El resultado de la combinacion es una masa fusible, de color blanco agrisado, lustrosa y ágría. Cuando se la tuesta, se descompone con mucha lentitud y da un polvo rojo pardusco, que parece ser una combinacion de óxido paladioso y ácido sulfúrico , la cual se disuelve fácilmente en el ácido clorohídrico ; y se reduce esponiéndola á una temperatura elevada. Se obtiene el sulfuro paladioso por la via húmeda, haciendo atravesar una corriente de gas sulfido hídrico por una disolucion de paladio ; el producto de esta operacion es de color pardo oscuro.

El sulfuro paladioso está compuesto de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Paladio	76,80	1
Azufre	23,20	1

Peso atómico, =867,064 ; fórmula, =PdS ó Pd.

Hasta el presente se ignora si existe un sulfuro paládico. Tal vez pudiera obtenerse echando cloruro paládico y potásico seco por pequeñas porciones en la disolucion de un sulfhidrato. El gas sulfido hídrico únicamente principia á reducir la sal al estado de cloruro paladioso y se precipita azufre.

Fosfuro de paladio.

El fósforo forma con el paladio una combinacion fusible.

Carburo de paladio.

Aunque el carbono tiene mucha afinidad para el paladio, no se puede obtener este compuesto calentando una mezcla de carbon y de este metal. Woehler, ha hecho ver que cuando se coloca horizontal ó perpendicularmente una lámina de paladio en la llama de una lámpara de alcohol, se cubre de hollín, efecto que no há lugar en iguales circunstancias con otros cuerpos. Si se deja el paladio espuesto por mas tiempo á la accion de la llama, se observa que se ven crecer en los lados de la lámina unas masas de carbon mamelonadas, semejantes á las que se forman en la mecha de una lámpara encendida. Si se separa una de estas escrescencias carbonosas y se la quema, deja un armazon muy fino de paladio. El punto en que se hallaba adherida queda desigual y toda la lámina se halla carburada, de tal modo que no se la puede doblar, porque al menor esfuerzo se rompe. Si se toma el paladio esponjoso que se obtiene, cuando se descompone por el fuego el cloruro de amonio y de paladio y se le coloca, estando todavia enrojecido, sobre la mecha de una lámpara de alcohol apagada, se cubre al poco tiempo de una masa carbonosa, cuyo volúmen es superior al suyo, la cual permanece enrojecida, mientras se halla en contacto con la mecha, y continúan desprendiéndose los productos de la descomposicion. En cualquiera punto de esta masa existe el paladio, y cuando se quema una pequeña porcion, aun cuando se haya tomado de la parte exterior de ella, queda un residuo de paladio. La propiedad de precipitar el carbon de la llama y la de combinarse con él, es peculiar del paladio y del iridio; sin embargo, el platino y el hierro parece la poseen tambien, aunque en menor grado.

Aleaciones de paladio.

El paladio forma aleaciones, por lo comun quebradizas, con el *arsénico*, *hierro*, *bismuto*, *plomo*, *estaño*, *cobre*, *plata*, *platino* y *oro*. La aleacion de *nikel* y paladio es dúctil. Con el *mercurio* forma una amalgama liquida cuando se agita una cantidad considerable de este metal con una disolucion de paladio. Pero si predomina el paladio precipitado por el mercurio, se obtiene un polvo metálico negro formado de 48,7 partes de mercurio y 51,3 de pala-

dio ; el mercurio no puede ser desalojado de esta combinacion, sino por la accion prolongada de un calor rojo blanco.

Háse propuesto el paladio para la construccion de instrumentos de astronomía y matemáticas que exigen una graduacion exacta. En estos casos es preciso, para poder hacer mejor las observaciones, servirse de un metal blanco ; la plata no deja nada que desear bajo este respecto, pero pasado algun tiempo se empaña por las emanaciones sulfurosas que con tanta frecuencia se hallan esparcidas en la atmósfera, toma primero un color amarillo y despues negro. Por el contrario, el paladio no experimenta alteracion, y ha sido empleado ventajosamente en la construccion del célebre círculo mural del observatorio de Greenwich, en Inglaterra. El bajo precio de este metal, y la facilidad con que se obtiene una capa delgada de él, contribuirán probablemente á que se emplee con mas frecuencia que hasta aquí.

6.º DEL RODIO.

Descubierto por Wollaston en 1803 en el mineral de platino: este quimico obtuvo $\frac{4}{10}$ por ciento del mineral de platino del Brasil. El de Antioquía, en Colombia, especialmente el de Barbacoas, contiene algo mas de tres por ciento del metal que nos ocupa.

Al hablar del paladio he dicho que se precipita este metal por medio del cianuro mercúrico de la disolucion que queda del mineral de platino. Se vierte un poco de ácido clorohídrico en el líquido en que se ha precipitado el paladio, y se evapora hasta sequedad. El ácido clorohídrico desaloja el ácido cianhídrico del cianuro mercúrico que se ha puesto en exceso, y trasforma este en cloruro. Se evapora el líquido hasta sequedad, y la sal que resulta, despues de desecada, se la reduce á polvo fino y lava con alcohol de la densidad de 0,837. Éste se apodera de los cloruros dobles que forma el sodio con el platino, iridio, cobre y mercurio, y el cloruro ródico y sódico queda sin disolver, bajo la forma de un polvo de un hermoso color rojo oscuro. Se lava la sal con alcohol, y despues se la somete á la accion de un fuego fuerte y prolongado, á fin de obtener el rodio. Pero el mejor medio para reducir este metal, consiste en calentar suavemente el cloruro doble en una corriente de gas hidrógeno, y en disolver despues en agua el cloruro sódico.

Se conoce todavía otro método para separar el rodio de los

metales que se encuentran mezclados con él en la masa salina: voy á describirle, no porque sea preferible al que acabo de indicar, sino porque hay casos en los cuales puede ofrecer ventajas. Se mezcla la sal con vez y media su peso de carbonato potásico, se calcina la materia, y se la trata por el agua, la que no ataca los óxidos metálicos; en seguida se pone el residuo en contacto con el ácido clorohídrico que disuelve el cobre. El nuevo residuo que queda se mezcla bien con 5 veces su peso de bisulfato potásico anhidro; se calienta la masa en un crisol de platino perfectamente tapado y se la somete á la fusión roja, en cuyo estado se la tiene hasta tanto que al destapar el crisol, se advierte que la materia se halla próxima á solidificarse. El óxido ródico se disuelve en el bisulfato potásico lo que se consigue también, y acaso con mas facilidad, cuando se han reducido previamente los metales. Se trata la masa salina con agua hirviendo, y se vuelve á calcinar el residuo con bisulfato potásico, operación que se repite las veces que sea necesario, hasta que el bisulfato deje de tomar color. Se vierte un exceso de carbonato potásico en las disoluciones ácidas reunidas, se evapora la masa hasta sequedad y se calcina el residuo salino. El agua que se añade después no disuelve el óxido ródico, el cual se reduce por medio del gas hidrógeno ó calentándole hasta el rojo blanco.

El rodio se asemeja mucho al platino por su aspecto exterior. Es infusible á la temperatura mas elevada que podemos producir en nuestros hornos. Como no se le puede forjar, para darle coherencia, es preciso calcinar el sulfuro ó el arseniuro de rodio fundiéndole á el calor rojo blanco, en un vaso abierto, hasta que no se desprenda azufre ni arsénico. En este caso solo se obtiene un boton, un poco ampolloso, que tiene el color y lustre de la plata. El peso específico del rodio, segun Wollaston, es próximamente 11. Este metal es sumamente duro, y tan quebradizo que se le puede reducir á polvo. Es insoluble en los ácidos; pero cuando se le funde con ciertos metales; tales como el platino, bismuto, cobre ó plomo, y se trata la aleación por el agua régia, se disuelve al mismo tiempo que ellos. Cuando está aleado con oro ó plata se disuelven estos metales y queda el rodio. Se consigue hacerle muy soluble, mezclándole, después de haberle reducido á polvo fino, con cloruro potásico ó sódico y calentando la mezcla en una corriente de gas cloro hasta el rojo naciente; por cuyo medio se forma

una sal doble muy soluble en el agua. Las disoluciones de rodio tienen un hermoso color rojo; á cuya propiedad debe su denominacion. Por la via seca se disuelve como ya hemos visto en el bisulfato potásico, con produccion de gas sulfuroso.

El átomo de rodio pesa 651,387; y se representa por el signo R. Las mas veces entra en las combinaciones por dos átomos, y en este caso el átomo doble cuyo peso es 1302,774 se representa por R.

ÓXIDOS DE RODIO.

El rodio tiene mas afinidad para el oxígeno que los metales precedentes de esta seccion. Se oxida al calor rojo y sobre todo al rojo cereza, cuando está reducido á polvo fino, y la operacion se ejecuta en vasos abiertos. Parece que forma dos óxidos, que son: el óxido rodioso y óxido ródico; hasta el presente no se ha podido aislar el primero; por cuya razon solo nos ocuparemos del segundo.

Oxido ródico.

Se puede obtener por la via húmeda y por la via seca. Se prepara por la via seca, calentando hasta el rojo, en un crisol de plata, el polvo de rodio con potasa cáustica y un poco de nitro. El metal se oxida, aumenta de volumen y toma un color de café; el producto de esta operacion es un compuesto de óxido ródico y potasa. Se le priva del exceso de álcali y del nitro por medio del agua, se lava bien el óxido y se le digiere en ácido clorohídrico. Al principio se desprende un poco de cloro, que parece proviene de la acción que ejerce alguna pequeña porcion del ácido nítrico del nitro sobre el ácido clorohídrico; el óxido cambia poco á poco de aspecto, á medida que el ácido disuelve la potasa. Si se le lava por mucho tiempo con agua hirviendo experimenta la misma alteracion. El residuo es el *hidrato ródico*, que tiene un color gris verdoso, y es insoluble en los ácidos.

Para obtener el hidrato ródico con el cloruro doble ródico y potásico ó sódico, es preciso añadir un exceso de carbonato potásico ó sódico á la disolucion de una de estas sales, y evaporar la mezcla. El líquido no se enturbia al tiempo de mezclar las dos disoluciones, pero durante la evaporacion todá la masa adquiere una consistencia gelatinosa. Se echa el hidrato sobre un filtro, y se le lava

perfectamente. Su color es gris verdoso que tira á amarillo. El líquido contiene algunas veces un poco de óxido, y en este caso su color es verdoso. El hidrato preparado por este medio contiene álcali, del que no se le puede separar lavándole con agua. Los ácidos disuelven poco á poco el hidrato, y el álcali, toman un color amarillo y dan origen á sales dobles. La disolucion que forma con el ácido clorohídrico, es tambien de color amarillo, y no adquiere el color rojo del cloruro doble, sino cuando se la concentra mucho ó se la deseca.

Esta diferencia que se observa entre las combinaciones del mismo óxido con los mismos cuerpos, parece indica que el óxido ródico se presenta bajo dos estados isoméricos; de los cuales el uno está caracterizado por el hermoso color rojo y el otro por el amarillo, siendo este último el resultado de la accion de un álcali, especialmente del amoniaco. Efectivamente, cuando se vierte amoniaco en esceso en una disolucion de una sal ródica, no se nota que se forme precipitado alguno; el color de la disolucion baja poco á poco y termina por adquirir un color amarillo de paja; al mismo tiempo se forma un precipitado de un hermoso color amarillo ce-trino. Este precipitado está compuesto de óxido ródico, amoniaco y agua; la disolucion amarilla contiene una subsal. La combinacion de óxido ródico y amoniaco, despues de desecada, es pulverulenta, y tiene un color amarillo de paja; cuando se la espone á la accion del fuego da agua y gas nitrógeno, sin que se observe el fenómeno de la decrepitacion, y queda rodio en estado metálico. Los ácidos ejercen sobre ella la misma accion que sobre el compuesto de óxido ródico y de potasa.

El óxido ródico forma sales con los ácidos, cuyas disoluciones son amarillas ó amarillo-parduscas.

El óxido ródico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Rodio	81,28	2
Oxigeno	18,72	3

Peso atómico, = 1602,774: fórmula, = R^2O^3 ó $R \cdot H$. El hidrato ródico contiene 6,6 por ciento de agua, cuyo oxígeno es $\frac{1}{3}$ del que existe en el óxido; es decir, que está constituido por 1 átomo de agua y otro de óxido = $R \cdot H$.

El óxido ródico se combina en muchas proporciones con el óxido rodioso. Cuando se espone el rodio pulverulento á la accion del calor rojo, aumenta su peso con mucha rapidez un $15 \frac{1}{3}$ por ciento, y parece que el polvo negro que se forma en este caso es óxido rodioso; si este óxido permanece espuesto á la accion del fuego, su peso crece, aunque con lentitud, hasta que el peso del metal recibe un aumento de 18,4 por ciento, de cuya proporcion no pasa ya. Si la composicion del óxido rodioso es tal como acabamos de decir, el oxígeno contenido en él, es al del óxido ródico :: 2 : 3, y entonces el óxido producido por la calcinacion es un compuesto de óxido ródico en una proporcion tal, que ambos contienen la misma cantidad de oxígeno. Si la composicion del óxido rodioso puede expresarse por la fórmula \ddot{R} , el óxido compuesto lo será por la de

$\ddot{R}^3 \ddot{R}$. Ocurre con bastante frecuencia que los metales se convierten por la calcinacion en compuestos de dos óxidos en proporciones definidas.

Quando se mezcla un cloruro doble de rodio con carbonato potásico seco y se calienta la mezcla, la potasa abandona el ácido carbónico y una parte de su oxígeno, sin que se reduzca la menor porcion de rodio; en este caso se obtienen las combinaciones de óxido rodioso y óxido ródico.

Si se descompone el cloruro de rodio de color de rosa, insoluble en el agua (se prepará esponiendo el rodio á la accion del calor en una corriente de cloro), por una disolucion de potasa cáustica hirviendo, se obtiene ademas otra combinacion de óxido ródico y óxido rodioso. Esta combinacion contiene agua, y se presenta bajo la forma de una masa gelatinosa, cuyo color es una mezcla de amarillo, pardo y gris. Quando se la trata por el ácido clorohídrico, este disuelve el óxido ródico y forma con el óxido rodioso un cloruro rodioso insoluble. En este óxido doble cada uno de los óxidos contiene la misma cantidad de rodio; pero el óxido ródico se halla combinado en este caso con vez y media tanto oxígeno como el óxido rodioso. Por consecuencia, su composicion se espresa por la fórmula $\ddot{R}^2 \ddot{R}$.

Las combinaciones de rodio que conocemos hasta el presente, no son isomorfas con las de platino; pero el platino del mismo

modo tampoco forma compuesto alguno que le sea correspondiente ó proporcional. Apesar de esto, es posible que el rodio y el platino pertenezcan á la misma série de cuerpos isomorfos. Hablando con propiedad deberíamos llamar al óxido ródico óxido sesquirodioso; pero es admirable hasta qué punto este óxido y los cloruros correspondientes se asemejan á los óxidos y á los cloruros sobreósmico y sobreirídico. Por otra parte, si la composición del óxido ródico fuese proporcional á la de estos cuerpos, seria una cosa singular no poder producir los grados inferiores de oxidación.

Sulfuro de rodio.

Se puede preparar por la vía seca y por la vía húmeda. Por el primer medio se obtiene calentando juntamente rodio y azufre, y resulta una combinación fusible á una temperatura muy elevada, por ejemplo, á el fuego de forja. Púedese obtener tambien calentando el cloruro ródico y amónico con azufre. Este sulfuro es de color azul agrisado, y tiene un aspecto metálico; segun Vauquelin contiene 25 partes de azufre para 100 de rodio. Wollaston hacia uso del sulfuro de rodio para obtener el metal en masas compactas; para esto le fundia y formaba un boton, y despues quemaba el azufre al aire libre. Para preparar el sulfuro de rodio por la vía húmeda, es preciso mezclar la disolución de una sal doble roja con otra de un sulfuro alcalino. Al principio no se forma ningun precipitado; pero calentando la materia se deposita un polvo de color pardo oscuro, que por la desecación se vuelve negro y ácido como el sulfuro platinico.

Aleaciones de rodio.

El rodio se combina con el *arsénico* por medio de la fusión: este último metal puede ser desalojado por el calor, y entonces queda el rodio bajo la forma de un boton coherente. El rodio se une á casi todos los metales con quienes se ha ensayado alearse. He dicho ya, que algunas de estas aleaciones se disuelven completamente en el agua régia, al paso que otras solo ceden á este disolvente el metal que se halla unido al rodio. Hasta ahora no se le ha podido combinar con el *mercurio*. Cuando se le funde con 3 á 6 partes de *plata* ú *oro* altera poco el aspecto de estos metales; pero disminuye su fusibilidad, y su superficie se cubre durante

el enfriamiento , de óxido ródico. Se ha observado que una pequeña cantidad de rodio unida á el acero, mejora las cualidades de este último (*véase Hierro*); y Wollaston hizo uso del rodio, á causa de su dureza é inalterabilidad por la via húmeda, para la fabricacion de plumas metálicas. Estas plumas se preparan con dos láminas flexibles de oro y plata reunidas en un ángulo obtuso por el lado mas largo, y soldadas, de modo que solo quede abierto lo necesario para los puntos; así dispuestas se les da el corte que deben tener, y se suelda á la estremidad apuntada de cada lámina un globulito de rodio, que impide el que se desgasten con la rapidez que lo hacen las que se construyen con los metales nobles.

7.º DE LA PLATA.

La plata se encuentra en la naturaleza en estado nativo; unas veces pura y cristalizada en cubos y octaedros regulares, y con mas frecuencia en formas derivadas de ellos, y otras combinada con el oro, antimonio, arsénico, telurio y el mercurio; pero lo mas comun es hallarla en estado de sulfuro, bien sea solo ó mezclado con otros sulfuros; tales como los de cobre, plomo y antimonio; es mas raro hallarla combinada con el cloro, bromo y iodo.

El método de separar el metal de sus minerales varía segun la composicion de estos. El mineral de plata mas comun es el sulfuro de plomo (galena), que contiene un poco de sulfuro de plata en estado de mezcla. La cantidad de plata que se encuentra en él, rara vez escede de 8 onzas, 5 dracmas y 19 granos por quintal, y por lo comun suele ser de 1 onza y 24 granos, á 3 onzas, 1 dracma y 2 granos.

Para estraer la plata de la galena, se tritura el mineral y se separa por medio de las lociones la parte mas ligera de la ganga; en seguida se le deseca y tuesta en hornos particulares, á fin de quemar el azufre, y se funde con carbon la masa tostada. Se obtiene, con las escorias, plomo argentifero que se reúne en el fondo del horno. En seguida se funde el plomo en una copela, que tiene la forma de un plato y se prepara con ceniza de leña lixiviada. Cuando el metal fundido aparece rojo, se ponen en actividad dos fuelles, y se dirige la corriente de aire que producen á la superficie del metal, á fin de que el plomo se oxide. En un principio se for-

ma una costra de óxido poco fusible que se separa dos ó tres veces, y despues se produce óxido plúmbico fusible, *litargirio*, al que se da salida por una escotadura practicada en la parte de la copela que se halla en frente de los fuelles, para que la corriente de aire arrastre el óxido plúmbico hácia la escotadura. Se ocupa constantemente un operario en separar el óxido plúmbico que se solidifica, á fin de que el óxido fundido pueda correr, porque la operacion se suspende tan pronto como la superficie del metal se halla cubierta. El objeto de esta operacion es quemar al mismo tiempo que el plomo los metales susceptibles de oxidarse, que consisten ordinariamente en cobre, hierro y zinc; la plata que queda despues de esta operacion es casi pura. Sin embargo, es preciso fundirla en una copela semejante á la anterior, pero mas pequeña; la que se prepara con cenizas de leña tamizadas y bien lixiviadas, y cubre con una capa de polvo de huesos calcinados, comprimiéndolas en un molde de hierro, la cual se asemeja á un gran plato, cuyo fondo es grueso y tiene poca profundidad. En esta segunda operacion la temperatura tiene que ser mas elevada, porque como la cantidad de plomo que contiene es menor, se funde con mas dificultad. El *litargirio* que se forma es absorbido en la totalidad por la copela, y al terminarse la operacion la superficie del metal ofrece los colores del arco iris, y despues aparece repentinamente limpia y especular. Este fenómeno, conocido con el nombre de *fulguracion* ó *relámpago* de la plata, indica que se ha quemado todo el plomo y que solo queda la plata.

Los demas minerales que contienen poco plomo ó carecen de él, se les trata para separar el metal por otro procedimiento llamado de *amalgamacion*. Este procedimiento es del que se hace uso en América y en Freyberg, en Sajonia. Estos minerales contienen, ademas de la plata, azufre, antimonio, bismuto, arsénico, hierro, cobre, etc. Primero se investiga la cantidad de plata existente en el mineral, y despues se le mezclan minerales de diferente riqueza en tal proporcion que el conjunto contenga de 3,4 á 4,8 onzas de plata por quintal de mina. Si el mineral no contiene piritas es preciso añadirla. Se reduce el todo á polvo muy fino, se le mezcla próximamente con un 10 por 100 de sal comun, se tuesta la mezcla en un horno de reverbero y se la agita con frecuencia. Se forman sulfatos metálicos que se descomponen por la sal comun, y se

producen cloruros metálicos especialmente argéntico y sulfato sódico. Después de terminada la tostacion, se separa del horno la masa parda y aglomerada que resulta, se la reduce á polvo ténue por medio de un molino, se la mezcla con agua en unos toneles y se añaden pedazos de hierro y mercurio. Los toneles están dispuestos de modo que puedan girar sobre su eje por medio de una rueda hidráulica, ó bien se pone en accion una especie de agitador que tienen en su interior. Durante este movimiento, que debe durar 16 horas, el hierro reduce el cloruro argéntico, y el mercurio se apodera de la plata que queda en libertad, con la que forma una mezcla líquida á que damos el nombre de *amalgama*. Se separa esta y se la comprime en pieles delgadas, que dejan pasar el mercurio escedente y retienen un compuesto sólido de mercurio y plata. Se destila este compuesto, *per descensum*, en un aparato particular, que permite condensar el mercurio en una masa de agua, y la plata queda bajo la forma de una torta porosa.—Esta operacion que parece complicada, es sin embargo muy sencilla, y se ha perfeccionado hasta tal punto en Sajonia, que apenas se pierde en el discurso de un año un medio por ciento de mercurio, quedando la plata perfectamente separada.

La plata obtenida en grande es bastante pura, pero para seguirla en estado de pureza química, es preciso someterla á la operacion siguiente: Se la disuelve en ácido nítrico puro, se filtra la disolucion y se vierte sobre ella otra filtrada y caliente de cloruro sódico, hasta tanto que deje de formarse precipitado; este consiste únicamente en cloruro argéntico, pues las demas sales metálicas quedan disueltas. Se lava bien el cloruro con agua hirviendo y se le deseca. Para separar el metal del cloruro se procede del modo siguiente: Se le mezcla con partes iguales de carbonato potásico ó sódico anhidro, y se introduce la mezcla en un crisol; la porcion que queda adherida al mortero y á la mano se separa triturando en él un poco del carbonato alcalino y se agrega al resto de la masa. En seguida se calienta el crisol hasta el rojo naciente, y se le mantiene á esta temperatura por espacio de media hora, ó hasta tanto que la masa se haya convertido en una mezcla de sal fundida y plata metálica. El álcali se apodera del cloro que se hallaba combinado con la plata, y abandona el ácido carbónico y el oxígeno; los cuales se desprenden. Si se aumentase la tempera-

tura hasta la fusion, el desprendimiento del gas ocasionaria efervescencia, y tanto el álcali como las partículas de plata serian proyectadas hácia las paredes del crisol, de las que no se podria separar y recoger bien la plata. Esto no sucede cuando la descomposicion se efectúa á una temperatura inferior á la que la masa necesita para fundirse. En seguida se espone el crisol á una temperatura suficiente para que se funda la plata; la cual forma un boton. Para impedir el que la masa salte hácia las paredes del crisol, se emplean ordinariamente, si la operacion se hace en grande, dos partes de potasa para una de cloruro argéntico; se funde la potasa en un crisol, y cuando aparece fundida, se añade la sal argéntica por pequeñas porciones, la que se reduce con desprendimiento de gas oxígeno y ácido carbónico. Despues que se ha añadido toda la sal argéntica se aumenta la temperatura á fin de fundir la plata, la cual se reúne en el fondo del crisol y aparece despues del enfriamiento bajo la forma de un boton.

Gay-Lussac prescribe que se mezclen intimamente 100 partes de cloruro argéntico, 70,4 de creta y 4,2 de carbon en polvo, se llene con ella un crisol hasta los $\frac{2}{3}$ de su capacidad, y que se la esponga á el calor rojo. A medida que baja la masa se van añadiendo nuevas porciones de la mezcla y se concluye por aumentar la temperatura hasta que se funda la plata. La descomposicion se efectúa en este caso antes de fundirse la masa, y por lo tanto no hay proyeccion. Mohr aconseja que se añada al cloruro argéntico $\frac{1}{3}$ de su peso de colofonia y que se esponga la materia al fuego en un crisol. El hidrógeno de la resina reduce la plata con produccion de ácido clorohídrico, que da á la llama del gas un color verde. Cuando se observa que cesa la combustion del gas se añade borax y funde la masa.

Se obtiene la plata en un estado extraordinario de division mecánica, tratando en frio una disolucion de nitrato argéntico por otra de cloruro sódico; se deja sedimentar el precipitado que se forma cuidando de no calentarle; se decanta el líquido, y si todavia quedan metales estraños en disolucion, se vierte mas agua sobre el cloruro argéntico, y se le deja sedimentar nuevamente, operacion que se repite hasta tanto que el líquido que contiene disueltos los metales estraños, haya sido separado completamente. En seguida se coloca el cloruro argéntico en una cápsula de platino, se vierte

sobre él agua acidulada con algunas gotas de ácido sulfúrico, y se introduce una lámina de zinc destilado, exento de plomo y hierro. En menos de 12 horas aparece la plata reducida bajo la forma de una masa voluminosa de color gris oscuro; pero no es plata pura, y sí una combinación de este metal con un poco de zinc. Se saca la lámina de zinc, se decanta el líquido, y se trata la plata, en frío por el ácido sulfúrico diluido, en cuyo caso se observa una producción viva de gas hidrógeno, y el zinc se disuelve. Se lava el polvo metálico con agua fría, hasta tanto que el líquido que atraviesa el filtro deje de formar precipitado con las sales de barita, y se le deseca á la temperatura ordinaria. La plata se encuentra en este caso en un estado tal de división, que se la puede estender sobre la piel del mismo modo que el polvo de talco ó de grafito; en este estado tiene un color gris oscuro. Si se precipita el cloruro argéntico en caliente, de modo que se aglomere, ó se le lava con agua cuya temperatura esceda de $+60^{\circ}$, ó finalmente se le deseca con el auxilio del calor, la plata resulta compacta, de color más blanco y ofrece mas marcados los caracteres propios de los metales; cuando se frota la piel con ella raspa algun tanto, al modo que un cuerpo duro. De suerte que una débil elevación de temperatura basta para modificar el estado de la plata; poco importa que esta modificación se efectúe mientras la plata se halla unida al cloro, ó despues de haberse separado de él. Este hecho, por insignificante que parezca merece sin embargo que se fije mucho en él la atención.

La plata se reduce fácilmente por la vía húmeda. El mejor medio para conseguir este objeto consiste en fundir el cloruro argéntico en una cápsula de porcelana, verter agua acidulada con ácido clorohídrico sobre la masa despues de enfriada y colocar encima de ella un pedazo de hierro de un peso igual al suyo; pasado un intervalo de 12 horas, la mayor parte del hierro se halla disuelto en estado de cloruro, y la plata reducida de tal modo, que se la puede separar de la cápsula bajo la forma de una masa coherente. Se la reduce á fragmentos, se la desmenuza entre los dedos, y se la hierve primero con agua acidulada con ácido clorohídrico y despues con agua pura, hasta que deje de volverse azul cuando se la trata por el cianuro férrico-potásico. La plata se emplea frecuentemente bajo esta forma en los esperimentos químicos. Se la puede obtener todavía mas dividida, disolviéndola en ácido nítrico y pre-

cipitándola de su disolución por el cobre metálico; pero obtenida por este medio, que es el de que ordinariamente se hace uso, contiene siempre cobre.

La plata pura fundida es el metal mas blanco y susceptible de mas bello pulimento. Es más dura que el oro, pero menos que el cobre, y despues del oro el metal mas dúctil; un grano de plata puede producir un hilo de la longitud de 400 piés. Un hilo del diámetro de 0,3 de línea, sostiene sin romperse, según Sickingen, un peso de 20 libras y 11 onzas. La plata se funde á una temperatura inferior á la que lo hacen el oro y el cobre, próximamente á $+1061^{\circ}$ del pirómetro de registro de Daniell, ó á $+1023^{\circ}$ del termómetro de aire. A una temperatura muy elevada, tal como la que se produce en el foco de un espejo ustorio, hierve y se volatiliza. Sin embargo, es preciso advertir que la plata pulimentada no se funde en el foco de un espejo ustorio aun á la temperatura á que lo efectúa el platino; á causá de que su superficie lisa refleja los rayos luminosos sin descomponerlos. Cuando se funde la plata perfectamente pura y pasa á el estado sólido, se forma en su superficie una especie de vegetacion, y algunas veces se halla lanzada á cierta distancia una pequeña porcion del metal; cuando se observa esto se dice que *gallea*. Se ha ignorado por mucho tiempo la causa que producía este fenómeno, hasta que Lucas hizo ver que era debido á que la plata absorbe, cuando está fundida, un poco de oxígeno que se desprende al solidificarse el metal. El mismo Lucas ha probado que esto es así; primero, porque cuando se echan algunas libras de plata fundida en una masa de agua debajo de una campana de cristal invertida llena de este mismo líquido, el metal deja desprender al solidificarse cierta cantidad de gas que es oxígeno casi puro; y segundo, porque la plata fundida no gallea, cuando se la cubre con polvo del carbono algunos momentos antes de que se solidifique, pues por el contrario se cubre de una especie de red cristalina muy fina. Es suficiente que la plata contenga uno á dos por ciento de cobre para impedir el que absorba el oxígeno y por consecuencia el que gallee. El medio mas sencillo para demostrar la propiedad que tiene la plata de absorber el oxígeno cuando está fundida es el siguiente, indicado por Gay-Lussac. Se funde la plata en un crisol, se echa sobre ella un poco de nitro y se mantiene la materia en este estado por espacio de media hora. Enton-

ces se separa el crisol del fuego y se le coloca con rapidez debajo de una campana llena de agua é invertida sobre una masa del mismo líquido, lo que se puede ejecutar sin peligro, y se observa que se desprende de la plata una cantidad de oxígeno que equivale á 20 veces su volúmen.

Cuando se enfria la plata con lentitud forma algunas veces cristales bastante gruesos, que son octaedros regulares. Si se la reduce por la pila, unas veces cristaliza en laminitas y otras en cubos con las aristas truncadas. Su calórico específico, segun Regnault, es=0,05701, y segun Dulong y Petit=0,05507. El peso específico de la plata varía entre 10,474 y 10,542.

Este metal tiene poca afinidad para el oxígeno, y por sí solo no se oxida á ninguna temperatura ni por el aire ni por el agua. Sin embargo hay circunstancias en que llega á oxidarse á una temperatura elevada, por ejemplo, cuando se descarga una fuerte batería galvánica por medio de una lamina de plata muy delgada, ó cuando se coloca este metal sobre un ascua y se le espone á una corriente de gas oxígeno; en este último caso se quema la plata, segun Vauquelin, con produccion de una llama conica, de color amarillo en la base, púrpuro en la parte media y azul en el ápice. Si se recoge el humo que se produce durante la esperiencia, se observa cuando se le examina que consiste en óxido argéntico. Cuando se mezcla este metal con cuerpos que á una temperatura elevada tienen afinidad para el óxido argéntico, se consigue algunas veces oxidar una pequeña cantidad de plata á la temperatura que exige para fundirse, en cuyo caso forma un vidrio amarillo. El ácido nítrico es el mejor disolvente de la plata: El ácido sulfúrico concentrado la disuelve, cuando se auxilia su accion con el calor; apenas actúa sobre ella el ácido clorohídrico. Sin embargo, si se la deja en contacto con él por algun tiempo, se cubre su superficie de cloruro argéntico, y el ácido se vuelve lechoso cuando se le diluye. Si se evapora una disolucion de sal amoniaco en un vaso de plata, se observa despues de separarla sal por medio del agua, que queda una mancha negra si el metal ha estado en contacto con la luz. Esceptuando el oro, la plata es el metal que mas resiste, cuando se la calienta hasta el rojo, á la accion del nitro y de los alcalis cáusticos. Hé aqui por qué se hace uso en quimica de los crisoles de plata pura, cuando hay que fundir un cuerpo por medio de un alcali; porque los de platino, que tanto

resisten á la accion de los ácidos y del calor, se disuelven y destruyen en contacto con los álcalis cáusticos.

El átomo de plata, que se representa por Ag, pesa 1351,607.

ÓXIDOS DE PLATA.

La plata forma tres óxidos, á saber: el óxido argentoso, el óxido argéntico y el sobreóxido de plata.

1.º *Oxido argentoso.*

Descubierto por Woehler en 1839. Se obtiene haciendo llegar gas hidrógeno seco á un vaso apropiado y sumergido convenientemente en una masa de agua hirviendo, que contenga una sal argéntica, constituida por un ácido vegetal, tal como el cítrico. El óxido argéntico pasa al estado de óxido argentoso y al mismo tiempo se forma agua; despues de terminada la operacion, queda una sal argéntica ácida de color pardo oscuro, la cual, tratada por el agua, pierde la mitad del ácido y se reduce á sal neutra. Si se separa el agua ácida y se añade nueva porcion de agua pura, esta disuelve una pequeña cantidad de sal, la que adquiere un color rojo oscuro semejante al del vino de Oporto. Para disolver completamente esta sal, es preciso emplear una cantidad considerable de agua. Esta disolucion, así como la sal no disuelta, dan, cuando se las trata por el hidrato potásico, óxido argentoso: este se presenta bajo la forma de un polvo pesado negro, color que no pierde cuando se le deseca, y por medio del bruñidor adquiere brillo, pero este no es metálico. A la temperatura de $+ 100^{\circ}$, se descompone con produccion de gas oxígeno y queda la plata reducida. Con el ácido clorohídrico forma un cloruro pardo, el cual se obtiene tambien cuando se precipita una disolucion acuosa de una sal argentosa por medio de otra de sal comun. Una vez separado el óxido argentoso, no se disuelve en el agua por medio de los ácidos enérgicos, pero se descompone como los subóxidos en óxido argéntico que se combina con el ácido, y en plata metálica. El amoniaco le descompone del mismo modo. Sin embargo, la sal argentosa no se descompone, pero cuando se disuelve, toma un color rojo oscuro. Las disoluciones de las sales argentosas se descomponen por medio de la ebulicion; el lí-

quido adquiere al principio un color amarillo que pasa á verde y despues á azul; por último, se separa plata metálica y queda disuelta una sal argéntica.

El óxido argentoso está formado de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Plata.	96,433.	2
Oxígeno.	3,567.	1

Peso atómico, = 2803,214; fórmula, = AgO ó Ag. Aunque el óxido argentoso no se combina directamente con los ácidos, es probable, sin embargo, que lo haga en estado naciente; porque cuando se disuelve el carbonato estannoso en el ácido nítrico muy diluido y enteramente privado de ácido nítrico hasta saturarle, y se vierte gota á gota esta disolucion en otra disolucion neutra de nitrato argéntico, se ve, cuando se agita bien la mezela y deja el líquido en reposo, que este se vuelve insensiblemente amarillo, despues pardo y por último purpúreo oscuro. Este cambio de color probablemente es debido á que se forman nitrato estánnico y argentoso. Si las disoluciones están algun tanto concentradas, el precipitado que se forma es de color pardo oscuro. El ácido sulfúrico produce en la disolucion un precipitado azul oscuro, que quizá será sulfato argentoso.

2.º *Oxido argéntico.*

Las propiedades de este óxido, á pesar de estar constituido por un metal de que se hace tanto uso, no se han estudiado con la exactitud que es de desear y debiera esperarse. Se obtiene vertiendo gota á gota una disolucion de nitrato argéntico en otra de hidrato potásico puro, de modo que el álcali no llegue á saturarse completamente por el ácido de la sal argéntica, para impedir el que se forme una mezcla de carbonato argéntico debido á el ácido carbónico que el hidrato alcalino pudiese haber absorbido. A fin de evitar esto, se prescribe ordinariamente hacer uso del agua de cal, que precipita el ácido carbónico; pero no se puede ejecutar en pequeño, porque el agua de cal contiene muy poco de esta base en disolucion. El agua de barita saturada en caliente llena mejor el objeto. El óxido se precipita en copos de color gris pardusco, el cual por la de-

secacion adquiere un color todavia mas oscuro, y si esta operacion se ejecuta á una temperatura entre $+60^{\circ}$ y $+80^{\circ}$, se vuelve casi negro. Segun Gay-Lussac y Thénard es anhidro.

Cuando se mezcla una disolucion concentrada de una sal argéntica con otra igualmente concentrada de hidrato potásico puesta en esceso, y se hierve la mezcla, se obtiene el óxido bajo la forma de un polvo pesado de color perfectamente negro, el cual se diferencia mucho por su aspecto del que se precipita en frio de las disoluciones diluidas. Esta diferencia tiene analogía con la que ya hemos indicado al hablar de la plata metálica, segun que la precipitación se hace en frio ó en caliente. Gregory prescribe, para preparar el óxido argéntico, hervir en una cápsula de plata ó de platino el cloruro argéntico bien lavado y todavia húmedo, con una disolucion de potasa de la densidad de 1,25 á 1,3. Es preciso que la materia hierva por algun tiempo; se conoce que la ebulicion ha durado lo suficiente, en que no queda cloruro argéntico por disolver cuando se trata por el ácido nítrico una porcion de la masa bien lavada; en el caso contrario, es preciso triturar la materia en un mortero con nueva cantidad de la disolucion de potasa, volverla á hervir y someterla á la prueba indicada. Se lava fácilmente el óxido negro pesado vertiendo sobre él repetidas veces agua pura y fria. Si se echa agua caliente, se observa que cierta parte del óxido asciende á la superficie, lo que parece es debido á que se desprende algo de oxígeno, cuyas burbujas le arrastran. Su peso específico, segun Herapath, es de 7,143. Este óxido, espuesto á la luz solar, pierde una parte de su oxígeno, y se convierte en un polvo negro. Todavia no se ha averiguado si este polvo negro es un subóxido ó plata reducida. El óxido argéntico es una base energética; es algo soluble en el agua pura, ejerce una reaccion alcalina sobre el papel de tornasol enrojecido y desaloja de sus combinaciones con los álcalis una parte de los ácidos con los cuales forma compuestos insolubles. Es insoluble en las disoluciones de los hidratos potásico y sódico.

El óxido argéntico se combina con el amoniaco cáustico y produce un compuesto llamado *plata fulminante*, cuerpo muy peligroso por la violencia con que hace esplosion, el cual fué descubierto por Berthollet en 1788. Se obtiene precipitando el nitrato argéntico por el agua de cal, lavando el óxido sobre un filtro y estendiéndole sobre un papel de estraza, á fin de privarle, en cuanto

sea posible, de la humedad. En seguida se vierte amoniaco cáustico sobre el óxido estando todavía húmedo, y se les deja en contacto por algunas horas; se decanta el líquido y se traslada con precaucion el polvo negro por pequeñas porciones á un papel de estraza; este polvo negro es la plata fulminante. Se obtiene con mas facilidad disolviendo la sal argéntica en el amoniaco cáustico y precipitando el líquido por un exceso de potasa cáustica.

Si se comprime la plata fulminante, estando todavía húmeda, con un cuerpo duro, produce una esplosion tan viva que no tiene igual; y cuando está seca, basta tocarla con una pluma para que fulmine. Debo advertir á mis jóvenes lectores á quienes pudiera excitar la curiosidad, por los efectos tan violentos que produce este cuerpo, que aún en manos de químicos muy prácticos y prudentes ha causado desgracias; se arriesga la vida si se ensaya introducirla en un frasco de vidrio.—El líquido que sobrenada á la plata fulminante contiene disuelto una porcion de este cuerpo á favor del amoniaco cáustico. Se descomponè un poco cuando se le evapora: se reduce la plata, se desprende gas nitrógeno, y mientras se volatiliza el amoniaco se precipitan unos cristalitos brillantes y opacos, que cuando se les toca con un cuerpo duro, aún en medio del líquido, hacen esplosion, rompen el vaso y el líquido se halla lanzado en todas direcciones: este cuerpo, por lo peligroso que es de manejar, no ha sido sometido á ninguna análisis. Serullas habia admitido antes de que se conociese la existencia de los nitruros metálicos esplosivos, que la plata fulminante debia ser considerada como una combinacion de nitrógeno y de plata, y que su detonacion era análoga á la del ioduro de nitrógeno. Despues que se han descubierto los nitruros metálicos esta opinion es todavía mas probable, y pudieran considerarse especialmente como nitruro argéntico los cristales que se depositan en el líquido amoniacal; lo que explicaria la suma violencia con que estos cristales detonan por el menor contacto; por otra parte, el cuerpo que se precipita pudiera estar formado de nitruro y de óxido argéntico.

Se dice que el óxido argéntico es algo soluble en el agua de barita.

Este óxido se disuelve por medio de la fusion en los flujos vítreos, á los cuales colora de amarillo. Para preparar un esmalte amarillo con el óxido argéntico, es preciso proceder del modo si-

guiente: Se toman tres partes de vidrio de plomo y una de flint-glass groseramente pulverizado, se vierte sobre la mezcla una disolucion de $\frac{1}{8}$ de plata en el ácido nítrico, y se evapora la masa agitándola con frecuencia y procurando que no caiga polvo. Se funde la masa despues de desecada, y se la saca del crisol; cuando está fria se la reduce á polvo fino, con el cual se pinta sobre el esmalte. Cuando se funde la pintura aplicada sobre el esmalte y se la espone estando todavia enrojecida, á el humo de las sustancias vegetales inflamadas, aparece el hermoso color amarillo.

El óxido argéntico está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Plata.	93,11	1
Oxígeno.	6,89	1

Peso atómico, =1451,607; fórmula, =AgO ó Ag.

3.º *Sobreóxido de plata.*

Descubierto por Ritter en 1814. Se precipita sobre el conductor positivo cuando se descarga una pila al través de una disolucion débil de plata. Segun Ruhland, cristaliza en agujas largas de la longitud de 3 á 4 líneas con lustre metálico y entrecruzadas, y segun de Grotthus forma tetraédros. Wallquist le ha obtenido cristalizado en octaédros regulares, los cuales tienen mucha tendencia á unirse por sus cúspides, al modo que si estuviesen ensartados con un hilo. Como estos cristales son tan pequeños, á primera vista parecen prismas. El sobreóxido argéntico es gris negruzco, brillante, quebradizo y se le puede hervir en agua sin que se descomponga; mezclado con azufre ó fósforo, detona por la percusion. Este mismo químico ha observado que cuando se le calienta hasta cierto punto pierde oxígeno y queda un grado inferior de oxidacion, que exige para descomponerse una temperatura mas elevada. Tratado por el ácido clorohídrico produce cloro y se trasforma en cloruro argéntico; de Grotthus dice que cuando se le pone en contacto con el amoniaco, se desprende gas nitrógeno en tanta abundancia, que las partículas del óxido se agitan en el líquido de tal modo que forman un remolino, y en pocos instantes la masa se convierte en espuma. Los ácidos le reducen al estado de óxido con des-

prendimiento de gas oxígeno. Los ácidos que terminan en *oso* se oxidan á espensas del sobreóxido argéntico y se unen al óxido argéntico. Hé aqui por qué el sobreóxido argéntico se disuelve sin desprendimiento de oxígeno en el ácido nítrico que contiene ácido nitroso. Segun Wallquist está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Plata	87,11.	1
Oxígeno	12,89.	2

Peso atómico, = 1551,607 ; fórmula, = AgO^2 ó $\ddot{\text{A}}\text{g}$.

Sulfuro de plata.

La plata se une fácilmente á el azufre y forma con él una masa cristalina de color gris aplomado y de aspecto metálico; es mas fusible que la plata y tan blanda que se la puede cortar. Este compuesto se encuentra en la naturaleza, tanto en masa compacta como cristalizada, en cubos y en octáedros y bajo otras formas pertenecientes al sistema regular. El sulfuro de plata es tan blando que el rey de Polonia, Augusto, hizo acuñar medallas con algunos pedazos, que se hallaron durante su reinado en las minas de plata de Sajonia. El azufre tiene mucha afinidad para la plata, por lo que es difícil descomponer el sulfuro por la tostacion. Cuando se recurre con este objeto á la fusion con el nitro, por lo comun se pierde plata, á causa de la eferescencia que se produce. El mejor método para reducir el sulfuro consiste en fundirle y agitar la materia con una varilla de hierro enrojecida, hasta tanto que se trasformen en sulfuro de hierro y plata metálica: se priva á este metal del hierro fundiéndole con nitro y un poco de borax. El sulfuro de plata y el metal que le constituye, se funden juntamente en todas proporciones. Cuando se tiene la plata por mucho tiempo en un sitio habitado, se empaña su superficie y toma un color amarillo sombrío que poco á poco pasa al negro. Este color es debido á el sulfuro de plata, cuyo azufre proviene de las exhalaciones del hombre y de los animales. Hé aqui por qué se ennegrece tanto la plata en los países, por ejemplo, en Inglaterra, en donde se queman minerales que contienen azufre, tales como el carbon de piedra. Cuando se toca con una cuchara el bacalao que se ha sumergido previamente-

te en una lejía de ceniza, ó los huevos podridos, etc., la plata se ennegrece á causa del azufre que contienen. La plata ennegrecida por el azufre se limpia con facilidad por medio del hollin y el vinagre, y aún mejor con una disolucion de camaleon mineral (obtenido calcinando el óxido mangánico con nitro). La plata descompone el gas sulfido hídrico á la temperatura ordinaria de la atmósfera; descomposicion que se efectúa igualmente calcinándole en medio de este gas. Por el contrario, el sulfuro de plata se reduce esponiéndole en las mismas circunstancias en una corriente de hidrógeno; al modo que muchos metales se oxidan á una temperatura elevada en medio de una corriente de gas acuoso y se reducen por el gas hidrógeno. Se obtiene el sulfuro de plata por la via húmeda, precipitando la disolucion de una sal argéntica por una corriente de gas sulfido hídrico, y tambien disolviendo la plata en el sulfuro de potasio fundido y separando este por medio del agua. El sulfuro argéntico es una sulfobase poderosa; calcinándole hasta el rojo en vasos cerrados retiene los sulfidos volátiles, cuyas combinaciones con los álcalis se descomponen á esta temperatura.

El sulfuro argéntico está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Plata	87,04	1
Azufre	12,96	1

Peso atómico, =1552,772; fórmula, =AgS ó $\dot{\text{A}}\text{g}$.

No se conoce ninguna combinacion del *hidrógeno* con la plata.

Respecto al *nitrógeno*, se cree que entre en la composicion de la plata fulminante, de que ya hemos tratado.

Fosfuro de plata.

La plata se une fácilmente á el fósforo. La combinacion es blanca, cristalina, de fractura granujienta y quebradiza; sin embargo, se la puede cortar con un cuchillo. La plata se combina por medio de la fusion con una cantidad de fósforo que no puede retener despues de enfriada; de modo que una parte de este último cuerpo se separa y quema al solidificarse la materia. Este fosfuro parece está compuesto de 80 partes de plata y 20 de fósforo. Como la plata se reduce tanto por el hidrógeno como por el fósforo, no se puede ob-

tener este compuesto por la vía húmeda precipitando este metal por medio de una corriente de gas fosfuro hidrico.

Carburo de plata.

Cuando se funde la plata debajo de una capa poco gruesa de carbon pulverizado, el metal absorbe el carbono sin cambiar de aspecto y sin experimentar alteracion en su maleabilidad. Si en seguida se la disuelve en ácido nítrico diluido, queda el carbono bajo la forma de unos copos negros, que se queman sin dejar residuo. Se obtiene ademas una combinacion química de plata y carbono, cuando se calienta hasta el rojo y al abrigo del aire una sal de plata constituida por un ácido vegetal. Segun Gerhardt y Cahours, cuando se calcina el cuminato argéntico en un crisol destapado, queda un residuo mate, de color amarillo y de aspecto térreo, que permanece sin alteracion. El ácido nítrico disuelve la plata y deja un 5½ por ciento de carbono; lo que corresponde á un átomo de cada elemento= AgC .

Si se espona por mucho tiempo una disolucion de pirracemato argéntico al calor del baño de maría, se altera por la influencia del aire y amarillea, depositándose al mismo tiempo un polvo pardo; en seguida se filtra el líquido y se le hierve: se desprende ácido carbónico, y al mismo tiempo se precipita un polvo metálico de color oscuro, que despues de lavado y desecado aparece gris negruzco, el cual está compuesto de 90 partes de plata y 10 de carbono,= AgC^2 . Segun Regnault, se obtiene el mismo compuesto, calentando el maleato argéntico en un crisol de plata destapado; la sal se destruye con una ligera detonacion. La masa negra que queda está formada de AgC^2 . Este compuesto se destruye cuando se le calcina al aire libre y queda la plata en estado metálico.

Boronitruro de plata.

Se obtiene, segun Balmain, mezclando exactamente 1 átomo de boronitruro de zinc con otro de cloruro argéntico, y esponiendo la mezcla á el calor rojo blanco en un crisol tapado: se forma cloruro zincico que se volatiliza, y queda el boronitruro de plata. Este es blanco, pulverulento, ligero, é inatacable por los ácidos y álca-

lis; tampoco se altera cuando se le calcina en una corriente de gas hidrógeno ó de gas cloro; espuesto á una temperatura elevada en contacto con el aire, adquiere un hermoso color verde y aparece como fosforescente.

Siliciuro de plata.

Mezclando ácido silícico, polvo de carbon y plata muy dividida, y fundiendo la mezcla debajo de una capa de vidrio exenta de metal, en un crisol tapado, se obtiene un régulo de plata, que cuando se le disuelve en el ácido nítrico, queda un residuo de ácido silícico en forma de copos de aspecto gelatinoso.

Aleaciones de plata.

Las aleaciones que forma la plata con los radicales de los álcalis y de las tierras nos son desconocidas.

La plata se combina fácilmente con el *selenio*. Espuesta á la accion de los vapores del selenio, del ácido selenioso ó del gas selenido hídrico, se ennegrece. Esta combinacion se produce con igual facilidad por la via húmeda, cuando se precipita una sal argéntica por el gas selenido hídrico, como por la via seca, fundiendo el selenio con la plata. El seleniuro obtenido por la via húmeda se funde con facilidad y forma un botón de color blanco de plata, un poco maleable, del que no se puede separar completamente el selenio por la tostacion, ni fundiéndole con el borax, con los álcalis ni con el hierro; este último se disuelve y forma una combinacion granuda de color gris amarillento oscuro. Si se funde el seleniuro argéntico, obtenido por precipitacion, con selenio, se combina con cierta cantidad de él, la que retiene aún á el calor rojo. Cuando está fundido, su superficie aparece como especular, y despues de enfriado es blando y de color gris. La porcion de selenio añadida se puede separar por medio de la tostacion. El seleniuro de plata es una selenibase muy poderosa. El que se obtiene por precipitacion, está formado de 73,16 partes de plata, y de 26,84 de selenio, ó de 1 átomo de cada elemento, =Ag Se. El seleniuro saturado de selenio por medio de la fusion, contiene doble cantidad de selenio, ó lo que es lo mismo 57,68 partes de plata se hallan combinadas con 42,32 de selenio, =Ag Se².

La naturaleza nos ofrece la aleacion de *teluro* y plata en las

minas de oro telurífero de Transilvania, en donde se encuentra unas veces sola y otras acompañada de telururo de plomo, combinada como teluribase con el telurido áurico. El telururo argéntico se encuentra en bastante cantidad en el Altaï y en la mina de Savodinsky, el cual se presenta bajo la forma de una masa metálica blanda, de testura grueso-granosa, semidúctil y de color gris, intermedio entre el del acero y el del plomo. Está constituida por un átomo de cada elemento, $=\text{Ag Te}$; contiene además una corta cantidad de sulfuro de teluro en estado de mezcla.

La plata se combina fácilmente con el *arsénico*, del que conserva una parte aun cuando se la esponga á un fuego violento. Este compuesto se encuentra en la naturaleza, pero es raro, y se conoce en mineralogía con el nombre de *plata arsenical*.

Segun Elhuyard, la plata se combina con el *tungsteno* por medio de la fusión: el compuesto que resulta de color pardo amarillento, es esponjoso y un poco dúctil.

La plata forma con el *molibdeno* una aleación granuda, de color gris y agria.

El *antimonio* y la plata forman una masa agria, que se descompone fácilmente cuando se la funde en contacto con el aire: el antimonio se oxida y se volatiliza formando como un humo. Esta combinación se encuentra en la naturaleza, y se conoce con el nombre de *plata antimonial*.

La plata se alea con el *iridio* sin perder su ductilidad, y cuando se trata la aleación por el ácido nítrico, se disuelve la plata y queda el iridio en estado pulverulento.

La plata se combina fácilmente con el *bismuto*; la aleación es quebradiza y copelable como la que forma con el plomo.

El *estaño* forma con la plata una masa agria; una cortísima cantidad de estaño es suficiente para destruir la ductilidad de la plata. Sin embargo, la mezcla de dos partes de estaño y una de plata es algo dúctil. El mejor medio para separar la plata de esta aleación es reducirla á limaduras, mezclarla en este estado con cloruro mercuríco y destilarla.

La plata y el *plomo* se funden y unen á una temperatura inferior á la que se necesita para fundir la plata cuando se halla aislada. Esta aleación es dúctil y se descompone cuando se la calienta hasta el rojo, como veremos mas adelante.

La plata y el *zinc* forman una masa quebradiza, de testura fino-granosa.

Quando se funden partes iguales, por ejemplo, de *nikel* y de plata y se deja enfriar lentamente el crisol, se obtienen dos capas metálicas distintas; de las cuales la inferior es plata que contiene un poco de *nikel*, y la superior *nikel* argentífero. El *cobalto* se conduce del mismo modo. Una corta cantidad de este metal hace á la plata quebradiza, y la pequeña porcion de plata que retiene le da un color mas bajo.

La plata y el *hierro* se unen fácilmente cuando se les funde; cuyos metales no se pueden separar copelándolos con plomo. Para esto es preciso recurrir á los ácidos ó á la fusion con el borax y nitro; ó bien fundir la aleacion con sulfuro de plomo, y despues someter la plata plumbifera á la copelacion, del modo que diré luego.

El *manganeso* se combina con la plata por medio de la fusion, y el compuesto que resulta es copelable.

La plata y el *cobre* se combinan con mucha facilidad; la aleacion que resulta es la que se destina á los diferentes usos que se hacen de aquel metal. Se añade cobre á la plata con objeto de darla dureza y que se desgaste menos; cuya adiccion no la priva sensiblemente de su maleabilidad. Una cantidad considerable de cobre dá á la plata un color rojizo; la de los objetos confeccionados con este metal tiene por lo comun el color menos blanco que la plata pura.

La cantidad de plata que existe en una aleacion de cobre y plata constituye su *ley*. Así es que en Francia la ley de la mone-

da de plata es de $\frac{900}{1000}$; es decir, que en 1000 partes contiene

900 de plata. Se ve, segun esto, que la plata pura se representa

por $\frac{1000}{1000}$; la ley de la plata acuñada suele ser diferente, por lo general,

de la de la vajilla y de la que se destina para otros usos, la

que suele variar en cada pais. Se permite la dispensa de $\frac{3}{1000}$ mas

ó menos de la ley prefijada. En los paises del norte (Suecia, Alemania, etc.) la valuacion de la ley se hace por el peso de marco,

= 16 loths ó 288 granos. de plata pura, = $\frac{1000}{1000}$. A fin de evitar el

que los plateros engañen al público introduciendo mas cobre en

la aleacion que lo que se permite, el gobierno tiene establecido un *contraste* en el que se ensayan las piezas de plata trabajada. Cuando existe en ellas la cantidad de plata que previene la ley, (1) se marca la pieza con un sello y se dice que está *contrastada*; si por el contrario, su ley es inferior á la que se permite, se inutiliza el objeto trabajado; pero se devuelve el metal al platero. Para ensayar una pieza de plata, se toma una pequeña porcion de la parte inferior de esta que no esté pulimentada, se pesa exactamente la plata que se ha separado, y se la copela con plomo; este último se oxida y atraviesa la copela con el cobre igualmente oxidado, y queda la plata bajo la forma de un glóbulo, que se pesa despues. Esta operacion, conocida con el nombre de *copelacion*, exige mucho cuidado, especialmente cuando se ejecuta muy en pequeño. Está fundada en que el óxido plúmbico forma con el óxido cúprico una masa fusible, que se separa del metal y penetra en los poros de la copela en que se ejecuta el ensayo.

Se preparan las copelas con cenizas de abedul bien lixiviadas, ó con huesos calcinados, ó bien con una mezcla de ambas sustancias. Para esto se toma un molde de laton mas hondo que lo que haya de tener de grueso la copela, se llena con ceniza un poco humedecida y se la comprime con una mano de mortero de acero, que pueda entrar en el molde, cuya superficie inferior debe ser convexa y estar pulimentada para que forme una cavidad como la de un vidrio de reloj, sobre la que se golpea fuertemente con un martillo; conviene introducir toda la ceniza de una vez, porque sino las copelas se dividirían en capas cuando se las calienta. Es preciso desecarlas con mucho cuidado y enrojecerlas antes de hacer uso de ellas. Una parte en peso de copela absorbe en el ensayo el óxido formado por dos de plomo; con cuyo dato se puede regular la magnitud de la copela. Cuando se funde solo cobre y plomo, una parte de cobre exige seis de plomo para reducirle á escorias, pero cuando el primero de estos metales está aleado con plata necesita mas plomo. La canti-

(1) La ley de los objetos de plata en España es la siguiente:

Vajilla.	0,916=11 dineros.
Moneda nacional.	0,902=10 id, y 20 granos.
Id. provincial.	0,805= 9 id. y 16 id.
Joyería.	0,750= 9 id,

(N. de los T.)

dad de plomo que es necesario emplear, según las diferentes proporciones de plata y cobre, ha sido determinada por la experiencia: hé aquí los resultados: 1 parte de cobre aleada con 30 de plata exige 128 de plomo; con 15—96; con 7—64; con 4—56; con 3—40; con 1—30; con $\frac{1}{3}$ —20 y con $\frac{1}{15}$ —17.—Se comprende que el plomo que se emplee en esta operación debe estar completamente exento de plata; porque si contiene algo de este metal es preciso apreciar la cantidad con el mayor cuidado para poderla deducir. Para determinar de antemano y aproximadamente la ley de la plata, se hace uso de las *puntas de ensayar* y de la *pedra de toque*. Las puntas de ensayar son unas aleaciones de plata y cobre en proporciones bien conocidas. El ácido nítrico quita las señales que dejan los cuerpos metálicos sobre la piedra de toque. Se frota en esta piedra la plata que se quiere énsayar, de modo que quede en ella una ligera señal metálica, y al lado de esta se hacen otras con las puntas cuya ley parece se aproxima más á la de la plata objeto del ensayo, y se determina la ley de esta comparándolas. En seguida se reduce la plata á una hoja delgada, batiéndola con un martillo pulimentado sobre un tas que lo esté igualmente, y se la corta en pequeños fragmentos cuadrados. Se pesan estos exactamente y se les envuelve en una lámina de plomo delgada, cuyo peso se determina para poderle deducir del que exige la plata que se ha de copelar (1).

Se ejecuta esta operación en hornos particulares, en los cuales se coloca una mufla, la que se asemeja por su forma á un horno

(1) OErsted hace uso, en vez de las puntas de ensayar, de láminas de las mismas aleaciones; establece entre estas láminas y la plata que se quiere ensayar una corriente eléctrica que hace pasar al través de un multiplicador electromagnético muy sensible, y observa si la aguja se desvía al este ó al oeste; por cuyo medio se conoce si la plata sometida al ensayo es más ó menos pura que la lámina. Entonces se elige otra lámina que se aproxime más á la plata, objeto de la experiencia, y se hace la misma observación; de este modo se consigue en algunos instantes hallar á qué lámina se aproxima más la plata que se ensaya. Se puede descubrir también, haciendo uso de los ácidos, de los álcalis cáusticos y de las sales, como conductores líquidos; si la plata se halla aleada con más metales que el cobre.

de cocer (1). Se pone fuego al rededor de la mufla y se colocan en ella las copelas. Cuando la mitad del fondo de la mufla se ha calentado hasta el rojo blanco, la temperatura es suficiente para la copelacion. Se pone la copela vacía, y se la introduce paulatinamente hasta el fondo de la mufla, hasta que principia á enrojarse. Entonces se pone el plomo despues de haber determinado su peso, y á fin de que se oxide rápidamente se coloca un áscua en la boca de la mufla. Cuando la superficie del plomo principia á agitarse, se añade la plata envuelta en el plomo; se prefiere ponerla sobre el borde interior de la copela, procurando evitar el que se destruya la superficie lisa de esta por el roce que el metal pudiera producir. Llegado este caso se disminuye la temperatura, retirando el carbon hácia la abertura de la mufla, á fin de que el movimiento del plomo sea uniforme en toda la superficie; obsérvase que al mismo tiempo asciende un humo ligero hasta la bóveda de la mufla. El movimiento del plomo debe ser tal como acabamos de indicar, mas es preciso guardarse de que la temperatura disminuya hasta tal punto que el plomo vitrificado pierda la fluidez. A medida que el plomo se oxida, la masa metálica se hace cada vez menos fusible. Cuando el boton principia á tomar la forma esférica, y su superficie presenta los colores del arco iris, se pone un carbon en la boca de la mufla hasta que se observe el fenómeno de la fulguracion; es decir, hasta que por haberse quemado todo el plomo, la plata presenta una superficie especular. Despues de la fulguracion se tiene todavia la copela dentro de la mufla por espacio de algunos minutos, á fin de que el plomo vitrificado sea absorbido, y luego se la trae poco á poco hácia la abertura de la mufla, con objeto de que esperimente un enfriamiento paulatino. Tan luego como se solidifica la plata se la separa, estando todavia caliente, del vidrio de plomo que se halla en el fondo de la copela. Quanto mas grueso es el boton que resulta, tanto mayor es el cuidado que hay que tener en el acto de la solidificacion, para evitar el que gallee; lo que podria ocasionar la pérdida de una pequeña porcion de plata. Se cepilla el boton despues que se ha enfriado, para separarle del óxido plúmbico que le adhiere, y se le pesa. La pérdida que ha experimentado en la copelacion, indica la cantidad de cobre

(1) Véase este artículo en el último volumen.

y demas metales combustibles que existian en la plata. Los plateros ejecutan esta operacion en grande para purificar la plata que contiene mucho cobre, y emplean con este objeto unas copelas semejantes á las de que se hace uso en las fábricas de fundicion, para afinar la plata.

Há poco que se ha observado que el método de ensayar la plata segun acabamos de indicar, no ofrece bastante seguridad para las operaciones de comercio. Efectivamente, los resultados de los ensayos hechos por este método con la misma aleacion pueden variar por circunstancias insignificantes, que no es dable evitar ni someter al cálculo; la diferencia puede ser, á pesar de la exactitud del

ensayador, de un medio por ciento; y ascender hasta $\frac{2}{300}$ y aun hasta $\frac{9}{1000}$ al menor descuido que se tenga en el ensayo. Esta in-

exactitud en los resultados se observa sobre todo cuando la plata contiene de 50 á 90 por 100 de fino. Si la plata es mas pura ó contiene mayor cantidad de cobre, la copelacion da resultados bastante exactos. Pero precisamente la plata de la ley indicada es la que hay necesidad de ensayar con mas frecuencia. Hé aquí por qué Gay-Lussac ha introducido un método para ensayar la plata por la vía húmeda, el cual se halla adoptado en Francia y probablemente no tardará en generalizarse en otros países. Consiste este método en disolver un peso determinado de la aleacion en ácido nítrico puro, y en determinar la cantidad de una disolucion graduada de sal común que se necesita para precipitar completamente la plata. Esta se precipita en estado de cloruro insoluble en el agua y en los ácidos diluidos. La cantidad de plata no se determina por el peso del cloruro argéntico, sino segun el de la disolucion salina empleada, ó mas bien segun su volumen. Se conoce que la plata se ha precipitado completamente, en que por la adición de una ó mas gotas de la disolucion salina se observa que no se forma mas precipitado. Aun cuando la cantidad de plata que exista en el precipitado nuevamente producido no exceda de 0,02 de grano, basta para que el liquido se enturbie de un modo perceptible en una cantidad de liquido que pese 3 onzas, 3 dracmas y 69 granos, y si este se ha clarificado perfectamente, se puede observar muy bien si se enturbia cuando solo contiene 0,005 de grano. Se agita

fuertemente por un minuto ó dos á lo más el líquido en que se ha formado el precipitado; cuando el líquido aparece diáfano; lo que se verifica en muy poco tiempo, se puede percibir el precipitado que se forma con 0,01 de grano de plata. La presencia del cobre; del plomo ó de otros metales; no produce cambio alguno en la cantidad de sal común que se necesita para precipitar un peso dado de plata. Si se opera sobre 20,03 granos de aleacion, la disolucion salina debe ser tal, que, para precipitar una cantidad igual de plata se necesiten exactamente 3 onzas, 3 dracmas y 69 granos, ó 43,06 pulgadas cúbicas si se determina la disolucion salina empleada en volumen; lo que es siempre mas cómodo. Esta cantidad de disolucion se mide en un tubo de vidrio dividido en 1000 partes iguales; de modo que cada division corresponde á la milésima parte del líquido salino. Se evita por este medio calcular la cantidad de plata; puesto que el número de milésimos de la disolucion que hay que emplear para efectuar la precipitacion, indica un número igual de milésimos de plata pura que existen en la aleacion, objeto del ensayo. Como la purificacion de la sal común que se destiná á este objeto, ocasionaria gastos de entidad cuando se hacen ensayos repetidos, propone Gay-Lussac para evitar aquella operacion, disolver la sal común ordinaria en una cantidad de agua, que no hay necesidad de determinar con exactitud, y fija con el mayor cuidado la de la disolucion que se necesita para precipitar 20,03 granos de plata pura. Conociendo esta cantidad en peso ó en volumen, se diluye la disolucion en el agua necesaria para que 3 onzas, 3 dracmas y 69 granos ó 43,06 pulgadas cúbicas de la mezcla, segun que se opere en peso ó en volumen, precipiten exactamente 20,03 granos de plata pura. Suponiendo que se han necesitado 7 dracmas y 70 granos ó 12,06 pulgadas cúbicas para la precipitacion, se mezclará el líquido salino con $\frac{72}{28}$ de su peso ó de su volumen de agua destilada.

Esta disolucion se denomina *líquido normal*; la cual diluida en 9 veces su peso ó volumen de agua, recibe el nombre de *líquido decimal*. Conocida ya de un modo aproximativo la ley de la plata en cuestion, se precipita primero la mayor parte de plata por el líquido normal, y se termina la precipitacion con el decimal; del cual aun cuando se viertan algunas gotas demas; no influyen esencialmente en el resultado. Se suman en seguida los milésimos que se han necesi-

tado de ambos líquidos, teniendo presente que 10 milésimos del líquido decimal equivalen á 1 del normal. Cuando se valúa la cantidad de los líquidos en volúmen, la temperatura ejerce una influencia en los resultados que no se debe descuidar; pero se hace la correccion de una vez para siempre, observando la dilatacion que experimentan ambos líquidos por los cambios de temperatura. Gay-Lussac ha calculado y publicado tablas con este objeto, que indican los cambios de volúmen que experimentan sobre y debajo de $+15^{\circ}$ número de grados que se toma por temperatura normal. El mismo químico, ha inventado unos vasos particulares y muy cómodos para medir los volúmenes que se emplean en estos ensayos. Este método da resultados mucho mas exactos que la copelacion, y tambien se economiza tiempo cuando hay que ejecutar muchos ensayos á la vez. En cambio los ensayos por la via húmeda no se pueden hacer tan en pequeño como por la via seca, y por lo tanto son mas convenientes para analizar grandes rieles y monedas de plata. Por otra parte, la exactitud de los resultados que se obtienen por este método dependen, no tan solo de la destreza y habitud del operador, si que tambien de la observacion rigurosa del momento en que se completa la precipitacion.

Se conocen todavia otros métodos para purificar la plata separándola el cobre.

1.º *La liquacion.* Este método se emplea en grande: consiste en fundir el cobre argentífero con dos partes y media de plomo y formar con la masa metálica unas tortas gruesas. Se introducen estas tortas en un horno particular y se las espone á una temperatura suficiente para que se funda la aleacion de plata y plomo, pero no el cobre. El plomo y la plata se separan en este caso, y queda sin fundir el cobre con un poco de plomo. Despues se purifica la plata por medio de la copelacion.

2.º Se disuelve la plata cuprífera en ácido nítrico, y se precipita la disolucion por medio del cobre. Este es el método de que por lo comun se hace uso en grande; mas en este caso, en vez del ácido nítrico se emplea el sulfúrico; la disolucion se ejecuta ordinariamente en grandes vasos de platino. La plata que se ha precipitado por el cobre de la disolucion del sulfato argéntico cuprífero se presenta bajo la forma de un polvo gris, que despues de bien lavado de haberle triturado con una mezcla de borax y nitro, se le funde

en un crisol. El nitro oxida el cobre que ha arrastrado la plata en la precipitacion, y el régulo queda puro. Este método ofrece dos ventajas: en primer lugar, la disolucion de sulfato cúprico evaporada hasta que cristalice, da como producto secundario una cantidad de vitriolo de cobre (sulfato cúprico), que compensa en gran parte los gastos de la operacion, y en segundo se obtiene una ligera cantidad de oro que existia en la plata, que suele ser de $\frac{1}{1000}$ á $\frac{1}{1200}$. En esta operacion el cobre y la plata, se disuelven y queda el oro.

3.º Se disuelve la aleacion en ácido nítrico y se precipita la plata en estado de cloruro por medio de la sal comun; procedimiento que queda ya indicado.

4.º Se disuelve la aleacion en ácido nítrico y se precipita el óxido cúprico por un carbonato alcalino; pero es muy difícil llegar á separar exactamente el cobre sin que se precipite plata. A la verdad, ambos se precipitan simultáneamente, pero cuando han estado por bastante tiempo en digestion en el líquido, el carbonato argentífero precipita el óxido cúprico disuelto.

Para dar mas blancura que la que tiene la superficie de la moneda y utensilios de plata, se recurre á una operacion particular, que consiste en hervírles con una disolucion de sal comun y tártaro, ó con ácido sulfúrico diluido, que disuelve el cobre y deja una superficie de plata pura. En pequeño se obtiene el mismo resultado por medio de las lociones con el amoniaco cáustico.

Los usos de la plata metálica son bien conocidos: el nitrato argéntico se usa en medicina.

8.º DEL MERCURIO.

(*Hydrargyrum.*)

El conocimiento del mercurio data desde la mas remota antigüedad. Solo se le encuentra en un corto número de localidades y aun en algunas de ellas con escasez. Se le halla en estado nativo, si bien en corta cantidad, bajo la forma de glóbulos mas ó menos voluminosos en la arenisca y pizarra arcillosa: se le encuentra tambien, aunque rara vez, en estado de cloruro y de seleniuro, pero lo general es hallarle combinado con el azufre, constituyendo el cinabrio. Las minas mas importantes de mercurio son las de Almaden,

Asturias y Valencia, en España, las de Moschel en la provincia riniana de la Baviera, las de Idria en Iliria y las de Horzowitz en Bohemia; las hay también en la China, así como en las Indias orientales y occidentales.

Se conocen diversos métodos para extraer el mercurio del cinabrio. En la provincia riniana de Baviera se ha perfeccionado esta operación más que en ninguna otra parte. Se elige tan solo el mineral que contiene mercurio, se le reduce á polvo, se le mezcla con cal viva é introduce la materia en retortas de hierro colado, provistas de recipientes de vidrio. Cuando se observa que no pasa más agua se tapan las juntas del aparato con arcilla, y se aumenta el fuego para que se volatilice el mercurio: Esta operación está fundada en la propiedad que tiene la cal de apoderarse del azufre del cinabrio.—En España se tuesta el mineral en hornos particulares; por cuyo medio el azufre se quema, y el mercurio se volatiliza y condensa en unos aludeles dispuestos convenientemente. Por este método se economiza combustible, pero se pierde mucho mercurio.

El mercurio que resulta se introduce en pieles de becerro, en valdeses ó en frascos de hierro forjado, con un tapon á rosca, y se espande en el comercio.

El mercurio que se obtiene por este medio es bastante puro. Cuando contiene metales estraños es preciso destilarle. Para esto conviene operar con pequeñas porciones, y hacer uso de retortas fuertes de vidrio, en las cuales se debe poner de antemano una cantidad de limaduras ó virutas de hierro dúctil, igual á la tercera ó cuarta parte del peso del mercurio. Se adapta á la retorta un recipiente mediado de agua, y se hace que su cuello penetre lo bastante en este para que toque con la superficie del líquido; si fuese muy corto, se puede añadir una especie de cucurucho de papel. Disponiendo el aparato de este modo, se impide que el mercurio caliente caiga en seguida sobre el vidrio, y pueda romperle. Sin embargo, es imposible obtener por este medio el mercurio perfectamente puro, ya sea porque durante la ebulición saltan algunas gotas del metal al recipiente, ó bien porque ciertas aleaciones, tales como las de bismuto y de zinc, pasan en parte con el mercurio. Se consigue este resultado destilando el cinabrio puro con un peso igual al suyo de cal ó de limaduras de hierro, ó si no mezclándole con seis veces su peso de minio y sometiendo la materia á la destila-

cion, en cuyo caso queda en la retorta sulfuro y sulfato plúmbicos. Por cualquiera de estos medios el mercurio se volatiliza sin sobresaltos tan pronto como se halla en libertad.

Se puede tambien purificar el mercurio digiriéndole con una corta cantidad de ácido nítrico, ó con una disolucion de cloruro mercúrico, por cuyo medio se le priva de los metales estraños mas oxidables que él. El mercurio destilado contiene casi siempre algo de bismuto, el que se reconoce muy fácilmente, segun Serullas, introduciendo una gota de amalgama de potasio y añadiendo agua;

basta que el mercurio contenga $\frac{1}{1200}$ de bismuto, para que en este caso se forme en su superficie un polvo negro.

El método mas preferible para obtener el mercurio exento de otros metales, consiste en introducir el óxido mercúrico en una retorta y descomponerle al fuego. Ya hemos visto en el tomo I, pág. 127, que esponiendo el óxido mercúrico á cierta temperatura se descompone y produce gas oxígeno y mercurio metálico, los cuales se desprenden, pero el último se condensa. Los metales estraños quedan entonces en la retorta en el mismo estado. Pero el mercurio, del mismo modo que la plata fundida, posee la propiedad de absorber el gas oxígeno; así es que si se le condensa en una atmósfera de dicho gas, se apodera siempre de una corta cantidad de él. Este gas se halla en un principio tan solamente mezclado, pero al poco tiempo se combina con el metal, y entonces cuando se le hace correr por un plano forma una especie de cola, se cubre muy pronto de una película amarillenta, y deposita un polvo del mismo color. Cuando se trata este mercurio por el ácido clorohídrico, se disuelve el óxido formado, y queda el metal puro despues de lavado y desecado. Se puede tambien eliminar el oxígeno, esponiendo el mercurio destilado por algunos instantes en una corriente de gas hidrógeno seco; en cuyo caso se forma agua, por efecto de la accion catalíptica que ejerce el mercurio caliente.

El mercurio es líquido á la temperatura ordinaria de la atmósfera; su superficie es brillante y se asemeja á la plata; cuando se le echa sobre una superficie plana forma glóbulos redondos, pero si contiene un metal estraño, se alargan y terminan en cola. Se solidifica á la temperatura de -40° , en cuyo estado es maleable, blando y produce un sonido casi imperceptible, semejante al del

plomo. Cuando se congela cristaliza en octaedros regulares. Segun Regnault, su calórico específico es $=0,03332$; y segun Dulong y Petit, $=0,0318$. El peso específico del mercurio líquido es, segun Cavendish y Brisson, de $13,568$; y segun Biddle, de $13,613$. Kupffer dice que á $+ 4^{\circ}$ la densidad del mercurio es igual á $13,5886$; á $+ 17^{\circ}$, de $13,5569$ y á $+ 26^{\circ}$, de $13,535$. Segun Schulze, el peso específico del mercurio sólido es de $14,391$. Este metal es buen conductor del calórico, pero tiene muy poca capacidad para él. Se dilata con uniformidad á cualquiera temperatura, hasta que se aproxima á el punto de ebulcion, el que, segun Heinrich, corresponde á $+ 356\frac{1}{4}$ grados; y segun Dulong y Petit, á $+ 360^{\circ}$. Segun Dumas, la densidad del vapor de mercurio es de $6,976$. A pesar de que el mercurio hierve á una temperatura tan elevada, esparce vapores á otras mucho mas bajas. Faraday ha demostrado que cuando se introduce una gota de mercurio en un frasco cuya temperatura sea de $+ 20$ á 25° , y se suspende una hoja de oro del tapon, se la encuentra convertida en amalgama pasados algunos dias; pero á 0° no se produce esto á no ser que la hoja de oro se halle muy próxima al mercurio. Stromeyer ha hecho ver que desde $+ 60$ á $+ 80^{\circ}$, el mercurio se volatiliza en bastante cantidad con el vapor acuoso. Por lo tanto, si se hierve agua con mercurio en una retorta, se encuentran glóbulos de este metal en el agua que pasa en la destilacion. El agua que se ha hervido con mercurio contiene despues de enfriada indicios de este metal. Se habia observado en medicina que administrando esta agua interiormente tenia propiedades vermifugas; esto fué lo que le movió á Wiggers á hacer algunos ensayos con objeto de examinar su naturaleza, y notó que tratando por el ácido nítrico el agua hervida con mercurio despues de filtrada, y evaporándola hasta sequedad en baño de María, deja indicios manifiestos de nitrato de mercurio. Sin embargo, la cantidad que existia era tan pequeña, que Wiggers se inclinó á creer que podia ser debida al gas mercurial retenido por ella.

Segun Böttger, cuando se agita el mercurio con ácido acético concentrado, se reduce á un polvo sumamente fino, sin que por el reposo se reuna despues y forme glóbulos.

El átomo de mercurio pesa $1265,823$, y se representa por el signo Hg: el átomo doble $=\text{Hg}$, pesa $2531,645$. La densidad del mercurio gaseoso calculada segun el peso atómico, debe ser $=13,99$:

el resultado hallado directamente se aproxima mucho á la mitad de este número. Pero el mercurio del mismo modo que el azufre y el fósforo entra en los compuestos gaseosos que forma con la densidad que debe tener segun el cálculo. El cloruro mercurioso, que está formado de 1 átomo ó volúmen de mercurio y otro de cloro (unidos en las relaciones ordinarias y sin condensacion) tiene, segun Dumas, un peso específico de 8,35, y segun Mitscherlich, de 8,26. Calculando este por el de 1 volúmen de mercurio—13,99 y otro de gas cloro, unidos sin condensacion, se obtiene 8,21.

ÓXIDOS DE MERCURIO.

El mercurio tiene poca afinidad con el oxígeno. Se conserva sin experimentar alteracion en el aire y en el agua; el ácido clorohídrico concentrado no le ataca, pero se disuelve en el ácido nítrico, con desprendimiento de gas óxido nítrico. Si se espone el mercurio á una temperatura elevada, pero sin que esceda á la que hierve, se oxida lentamente, pero aumentandola, el óxido se reduce. Cuando se descarga una pila eléctrica fuerte al través de un globulito de mercurio, este es lanzado en todas direcciones, se oxida y quedan unas particulitas rojas. Solo sabemos que forma dos óxidos, que son bases salificables.

1.º *Oxido mercurioso.*

Segun Donovan, se obtiene por medio del cloruro de mercurio preparado por la via húmeda. Para esto se le lava bien y se le digiere en un sitio oscuro y á una temperatura á lo mas de 30°, con un exceso de una solucion concentrada de hidrato potásico. Si no se le pone á cubierto de la luz radiante, se descompone con mas facilidad, pero en este caso se forma óxido mercúrico y queda mercurio metálico. Se conoce que el cloruro se ha descompuesto cuando tomando una corta porcion del óxido mercurioso y lavándole bien, se disuelve en el ácido acético sin dejar cloruro. Si al tratarle por un exceso de ácido clorohídrico, cede á este una porcion de clorido, de modo que el líquido ácido que se decanta forma un precipitado blanco saturándole por el amoniaco cáustico, es señal de que el óxido mercurioso se ha convertido en metal y en óxido mercúrico, y por consiguiente la operacion se ha desgracia-

do. El ácido clorohídrico transforma el óxido mercurioso en cloruro mercurioso, sin que disuelva la menor porción. Se puede preparar también este óxido por medio del cloruro mercurioso sublimado; pero en tal caso este debe hallarse sumamente dividido.

Duflos le prepara con el nitrato mercurioso, por dos métodos.

a. Se mezcla 1 parte de lejía concentrada de potasa con 16 de alcohol de la densidad de 0,90, y se decanta $\frac{1}{12}$ de este líquido

diáfano. En las $\frac{11}{12}$ partes restantes se vierte gota á gota, y agitan-

do continuamente, una solución recién preparada de nitrato mercurioso, hasta que el líquido se halle saturado y principie á enrojecer el papel de tornasol; después se añade la $\frac{1}{12}$ parte que se había separado y se agita bien la mezcla. Se echa sobre un filtro el óxido mercurioso que se ha precipitado, y después que ha pasado todo el líquido alcohólico, se le lava bien con agua tibia y se le deseca á un calor suave.

b. Se mezcla 1 parte de amoníaco cáustico concentrado con 12 de alcohol de la densidad de 0,833, y se vierte del mismo modo gota á gota, y agitando sin intermision, nitrato mercurioso, hasta que el líquido enrojezca débilmente las tinturas azules: el óxido mercurioso que se separa se le echa sobre un filtro, se le lava bien con agua y se le deseca á un calor suave. El óxido mercurioso preparado por medio de la potasa, tiene un color negro algo verdoso; al paso que el obtenido con el amoníaco es perfectamente negro. Según Duflos, ambos son puros. Es preciso conservar este óxido en un vaso opaco.

El óxido mercurioso se presenta bajo la forma de un polvo negro que tiene una densidad de 10,69, según Herapath, que se transforma en óxido mercúrico y en mercurio, cuando se le espone á la luz solar ó á la temperatura de $+100^{\circ}$; es preciso por lo tanto no hacer uso del calor cuando se le prepara. Si se calienta suavemente el óxido mercurioso seco, se volatiliza mercurio, y queda óxido mercúrico amarillo. En los antiguos tratados de química se asegura que se puede transformar el mercurio en óxido mercurioso por la agitación, y que Boerhaave le obtuvo fijando á la rueda de un molino un frasco lleno de este metal hasta la cuarta parte de su

capacidad. Como que otros muchos químicos han preparado este óxido por el mismo medio, no niego la exactitud del hecho; pero también es verdad que con el mercurio perfectamente puro no se consigue resultado alguno sino en tanto, que cualquiera sustancia estraña se interpone entre las moléculas del mercurio cuando se le agita é impide que se reúnan. El polvo que se obtiene en este caso no es óxido mercurioso sino el metal muy dividido y se puede conseguir el mismo polvo triturando el mercurio con manteca, arena, vidrio pulverizado, trementina, saliva, etc. Cualquiera que sea la semejanza que pueda tener este polvo con el óxido mercurioso, sin embargo, se amalgama en el momento que se frota con él el latón, el oro, la plata, etc. Si se disuelve plomo en el mercurio y se agita la mezcla, la mayor parte de este último metal se trasforma al poco tiempo en un polvo negro voluminoso: si se echa este polvo en un mortero y se le comprime con la mano del mismo, se observa que saltan una infinidad de glóbulos tan pronto como se les priva por el frotamiento de la película de subóxido de plomo que les separaba. Según esto, es muy probable que todas las preparaciones farmacéuticas que se obtienen triturando el mercurio con diferentes cuerpos blandos ó viscosos, tales como la manteca, el agua de goma, etc., contengan este metal en un estado grande de división. Todavía no se ha examinado la acción que ejerce el agua, los álcalis, las tierras, etc., sobre el óxido mercurioso.

Según Sefström, el óxido mercurioso se compone de:

En cien partes.

En átomos.

Mercurio

96,20

2

Oxígeno

3,80

1

Peso atómico, = 2631,645; fórmula, = Hg_2O ó Hg .

2.º *Oxido mercúrico.*

Se obtiene, bien sea sometiendo el mercurio á una ebullición prolongada, ó descomponiendo el nitrato mercúrico á un calor fuerte: por el primer método hay seguridad de que resulte puro. Para esto se procede del modo siguiente: Se vierte el mercurio en un matraz de cuello largo, y se estira á este la lámpara á fin de que termine en una abertura capilar; se coloca el matraz en baño de arena

y se le deja espuesto por espacio de algunos meses á una temperatura suficientemente elevada para que el mercurio hierva con suavidad y sin interrupcion. La longitud del cuello y la pequeñez de la abertura se oponen á que el metal se evapore, al paso que el orificio capilar permite que el aire se renueve á medida que el oxígeno es absorbido por el metal hirviendo. El mercurio se trasforma poco á poco en un polvo de color rojo de rubí oscuro, y con frecuencia se forman tambien cristales de óxido.

Para preparar el óxido mercúrico por medio del nitrato, hay que calentar lentamente esta sal en un crisol hasta que se desprenda todo el ácido nítrico, y la masa no dé vapores de óxido nítrico esponiéndola á el calor rojo.

Para obtener este óxido se ha propuesto como mas económico el método siguiente: Se disuelven á la temperatura de la ebulicion 4 partes de mercurio en la cantidad necesaria de ácido nítrico; se evapora la disolucion hasta sequedad, se tritura la sal con tres partes y media de mercurio, y por último se calienta la mezcla en una retorta hasta que no se perciba olor de óxido nítrico. Sucede en este caso que el mercurio que se añade al nitrato se oxida á espensas del ácido nítrico de este.

El óxido mercúrico se prepara en grande en Holanda, y se presenta en el comercio bajo la forma de un polvo rojo, brillante, cristalizado en laminitas, y de un peso específico de 11,074. El que se obtiene en las oficinas de farmacia se halla casi siempre bajo la forma de un polvo amarillo rojizo; pero se da cierta preferencia al que está cristalizado. Para conseguir este objeto, conviene introducir el nitrato cristalizado y seco en un crisol, el que se coloca entre ascuas de modo que la pequeña corriente de aire que se establece solo produzca un fuego poco intenso durante la combustion del carbon. Quanto mas lenta es la calcinacion, tanto mejor es el aspecto que presenta el producto; ademas es preciso que no se eleve demasiado la temperatura en la superficie del crisol para evitar que el óxido se reduzca. Conviene tambien para el mejor éxito de la operacion, que el ácido nítrico de que se haga uso para disolver el mercurio se halle exento de cloro, y que se ejecute la calcinacion en un crisol de platino tapado, que permite graduar mejor la temperatura conveniente y el que la masa se descomponga con mas igualdad. No obstante, el aspecto rojo y cristalino del óxido no es una

prueba de su pureza; á causa de que puede presentar una cristalización hermosa, y contener todavía un poco de ácido nítrico. Por otra parte el color amarillo que se observa en el óxido que se obtiene por el método ordinario, no demuestra que sea impuro; porque el óxido mercúrico toma siempre este color cuando se le tritura.

Espuesto á una temperatura mas elevada, es negro, pero á medida que se enfria, se vuelve cada vez mas rojo, y por último, á cierto grado de calor, tiene un color rojo sumamente hermoso.

El óxido mercúrico se emplea en medicina, y se prefiere para el uso interno el que se obtiene hirviendo el metal; en razon á que los médicos pretenden haber hallado cierta diferencia entre la accion que ejerce este y el preparado con el nitrato, lo que puede atribuirse á que este último contenga alguna pequeña cantidad de ácido nítrico. Sin embargo, se le puede privar del ácido pulverizando bien el óxido, digiriéndole con una disolucion diluida de potasa cáustica, lavándole despues y desecándole. Por lo demas, solo contiene ácido nítrico cuando no se le ha preparado con cuidado. Si se mezcla una disolucion de cloruro mercúrico con un exceso de lejía de potasa cáustica, se precipita un polvo pesado de color amarillo de limon, que es óxido mercúrico muy dividido. Para prepararle por este medio, hay que emplear un exceso de álcali, segun acabamos de decir, pues de lo contrario resulta una subsal, que tiene un color pardo oscuro ó negro. El óxido obtenido por la via húmeda no contiene agua químicamente combinada. Pelouze ha demostrado que este óxido tiene mas tendencia á combinarse con otros cuerpos que el obtenido por la via seca, y que se reduce con mas facilidad cuando se le espone á una temperatura elevada. Este mismo químico creyó que el óxido preparado por la via seca exigia una temperatura mayor para descomponerse, pero Gay-Lussac demostró que ambos óxidos se descomponen á la misma temperatura, y que no hay mas diferencia que en la rapidez con que lo verifican, lo que atribuye al estado cristalino y á la mayor densidad que tiene el óxido preparado por la via seca. No obstante, es probable que esto sea efecto de alguna modificacion isomérica análoga á la que existe entre el sulfuro de mercurio negro y el rojo, y entre el iodido de mercurio amarillo y el rojo.

Quando se calcina el óxido mercúrico á el calor rojo, se des-

compone y se produce gas oxígeno y mercurio metálico; este último toma la forma gaseosa, porque la reducción se efectúa á una temperatura superior á la que hierve el mercurio. Segun esto, se podrá obtener mercurio puro, destilando el óxido mercúrico en una retorta de vidrio; solo el mercurio será el que se reduzca, in-
terin que los demas metales quedarán en la retorta en estado de óxidos. Mas el mercurio obtenido por este procedimiento retiene, segun parece, en el interior de su masa una parte del oxígeno que se ha producido durante la descomposición; asi es que se cubre siempre de una película, por cuya razon no se puede hacer uso de él para la construcción de barómetros y termómetros, pues se observa que al poco tiempo se empaña. Sin embargo, pierde esta propiedad hirviéndole con un poco de ácido clorohídrico. Cuando se espone debajo del agua á la influencia de la luz solar, el óxido mercúrico porfirizado, aparece su superficie de color negro, y; segun Donovan, se desprenden unas burbujitas de gas oxígeno. Segun las esperiencias de este mismo químico, el óxido mercúrico es algo soluble en el agua; asi es que cuando se hierve este óxido con agua destilada y se añade al líquido tan solo una gota de una disolución diluida de amoniaco cáustico, se enturbia ligeramente, á causa de que se forma un compuesto insoluble de óxido y álcali.

Se conoce todavía muy poco la acción que ejercen los álcalis y las tierras sobre el óxido mercúrico. Segun Bucholz, este óxido se disuelve en el agua de barita hirviendo. Es insoluble en el amoniaco; por esta razon cuando se le reduce á polvo fino y se le digiere con amoniaco, se convierte en una masa salina blanca; la cual cuando se la calienta, deja desprender el amoniaco, y queda el óxido rojo.

Segun Sefstroem, el óxido mercúrico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Mercurio	92,68	1
Oxígeno.	7,32	1

Peso atómico, = 1365,823; fórmula, = HgO ó Hg.

Si se calcula la composición de los óxidos de mercurio segun el peso específico del gas mercurial determinado por Dumas; se halla que el óxido mercúrico contiene dos volúmenes de mercurio gaseo-

so, y el mercurioso cuatro, por uno de gas oxígeno.—El compuesto de óxido mercúrico y amoniaco está formado, segun Mitscherlich, de 3 átomos de óxido, 3 equivalentes de amoniaco y 4 átomos

de agua, $= 3\text{HgNH}_3 + 4\text{H}$.

El óxido mercúrico que se halla en las oficinas de farmacia se encuentra algunas veces adulterado con minio ó con polvo de ladrillo, cuyo fraude se reconoce calentándole al soplete, porque el plomo ó el ladrillo quedan sobre el carbon. Se descubre tambien esta falsificacion triturando el óxido con el unguento amarillo, compuesto que se usa exteriormente, el cual pasadas veinte y cuatro horas toma un color gris azulado si el óxido es puro; al paso que cuando está falsificado permanece rojo: este cambio es debido á que el óxido se reduce. Se puede tambien averiguar la presencia del minio vertiendo ácido nítrico sobre el óxido, á causa de que se forma el sobreóxido plúmbico que da á el óxido mercúrico un color mas oscuro.

Nitruro de mercurio.

Este cuerpo fué descubierto en 1841 por Plantamour. Se obtiene haciendo pasar una corriente lenta de gas amoniaco anhidro por un tubo de vidrio soplado en bola, en la que se coloca óxido mercúrico preparado por la via húmeda; se continúa esta operacion hasta que el óxido se sature de amoniaco, lo que exige por lo menos doce horas. Despues se aumenta la corriente de gas, y se tiene sumergida la bola en un baño de aceite, que marque constantemente una temperatura entre $+ 120^\circ$ á $+ 140^\circ$; y se continúa haciendo llegar el gas hasta que no se produzca agua. Si el óxido mercúrico no se halla saturado de amoniaco y se le espone inmediatamente á la accion del gas amoniaco á $+ 120^\circ$, no se forma el nitruro de mercurio, y solo se obtiene óxido mercurioso mezclado con globulitos de mercurio. Como sucede por lo regular que todo el óxido no se convierte en nitruro de mercurio, ó que se forma cierta cantidad de óxido mercurioso que queda en estado de mezcla, se trata la masa despues que se ha enfriado con ácido nítrico puro y diluido, por cuyo medio se disuelven los óxidos y queda por residuo el nitruro de mercurio que se lava despues y deseca.

El nitruro de mercurio es un polvo mate, de color pardo oscuro y duro: si se le comprime poco á poco sobre una lámina de acero pulimentada, presenta una superficie brillante de color de hígado, pero no adquiere lustre metálico. Si se le calienta á una temperatura superior á $+100^{\circ}$, detona con una violencia extraordinaria y con produccion de una llama azul rojiza con los bordes bien pronunciados. Cuando se hace el experimento sobre una lámina metálica delgada, se agujerea y los bordes se encorvan; pero si es algo mas resistente, solo forma una concavidad. El nitruro de mercurio detona tambien por la percusion y aun comprimiéndole con un cuerpo duro. El efecto es tan violento como el del nitruro de iodo. Sin embargo, se le puede manejar con menos peligro que á este último. Puesto en contacto con el ácido sulfúrico concentrado, se calienta hasta el punto de detonar; se disuelve por medio de la ebulicion en el ácido sulfúrico diluido, y produce una mezcla de sulfato amónico y sulfato mercúrico, del que una parte se separa bajo la forma de una sal básica amarilla (turbit mineral). El ácido nítrico concentrado le disuelve á la temperatura de $+40^{\circ}$, y forma una sal doble á base de óxido amónico y mercúrico. El mismo resultado se obtiene con el ácido clorohídrico. Cuando se le mezcla con el hidrato potásico en polvo y se le calienta, se descompone en sus elementos sin detonacion. Está compuesto de:

	<u>Encien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Mercurio	95,546	3
Nitrógeno	4,454	2

Peso atómico, = 3974,505; fórmula, = Hg^3N . Este cuerpo puede unirse en ciertas circunstancias al cloruro y bromuro mercúricos, en cuyo caso forma unos compuestos descubiertos por Mitscherlich, que se describirán entre las sales de mercurio. Existe tambien un compuesto de *mercurio* y de *amida* = HgNH^2 , que hasta el presente no se le ha podido aislar, y solo se obtiene, como veremos despues combinado con las sales de mercurio.

SULFUROS DE MERCURIO.

El azufre se combina con el mercurio en dos proporciones que corresponden á los óxidos.

Sulfuro mercurioso.

Se obtiene echando gota á gota una solucion de nitrato mercurioso en otra de sulfhidrato potásico; ó vertiendo esta sobre el cloruro mercurioso recién precipitado y todavía húmedo. Durante esta reaccion se desprende sulfido hídrico, y se deposita sulfuro de mercurio, que tiene un color negro de carbon. No se consigue tan buen resultado cuando se precipita una solucion de nitrato mercurioso por el gas sulfido hídrico, porque el ácido nítrico que queda en libertad reacciona sobre este último cuerpo. Se obtiene fácilmente tratando una solucion de acetato mercurioso por el gas sulfido hídrico. Despues se le lava muy bien con agua fria, y se le deseca sobre el ácido sulfúrico á la temperatura ordinaria.

El sulfuro mercurioso es un polvo perfectamente negro, que espuesto á un calor suave, se descompone y resulta sulfuro mercúrico y unos globulitos de mercurio; estos se notan especialmente cuando se tritura el polvo en un mortero, ó se le examina con un microscopio. Cuando se calienta el sulfuro mercurioso en una retorta, destila primero mercurio y despues se sublima sulfuro mercúrico rojo (cinabrio). Es una sulfobase muy enérgica; se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Mercurio	92,64.	2
Azufre	7,36.	1

Peso atómico, =2732,81; fórmula, =HgS ó Hg. Uno de los átomos de mercurio se separa por la accion del calor.

Sulfuro mercúrico.

Quando se ponen las proporciones convenientes de mercurio y azufre para que resulte este compuesto, se combinan fácilmente, bien sea triturándolos en un mortero, ó agitándolos con el intermedio del agua ó por la fusion. En este último caso, hay un desprendimiento tan considerable de calor al tiempo de efectuarse la combinacion, que el azufre se inflama si el vaso no está tapado. El sulfuro mercúrico se presenta bajo dos estados isoméricos muy diferentes: el uno tiene un color enteramente negro, y el otro un rojo hermo-

so, que constituye la materia colorante que se conoce comunmente entre los pintores con el nombre de *cinabrio* ó *bermellon*.

a. Sulfuro mercúrico negro.

Se obtiene por el procedimiento indicado, y todavía mejor haciendo pasar una corriente de gas sulfido hidrico por una solucion de cloruro mercúrico. Se forma primero un precipitado blanco, que es un compuesto de cloruro y sulfuro mereúricos; pero añadiendo la cantidad necesaria de sulfido hidrico, se descompone completamente en sulfuro mereúrico. Este es negro, pulverulento, y constituye una sulfobase, que uniéndose á los sulfidos produce combinaciones que por lo general tienen un color negro. El ácido nítrico le descompone en caliente, el cual disuelve el metal y deja el azufre. Cuando se obtiene el sulfuro mereúrico en este estado isomérico, precipitando las soluciones de las sales de óxido mereúrico ó las de las sales haloideas correspondientes por el sulfido hidrico, se combina con una parte de la sal que todavía no se ha descompuesto, que se precipita al mismo tiempo, cuyas combinaciones se describirán entre las sales. Mas adelante veremos que este sulfuro puede unirse tambien á los sulfuros alcalinos.

b. Sulfuro mercúrico rojo.

(*Cinabrio.*)

Se obtiene sublimando el compuesto anterior; el gas que se condensa es el cinabrio. Se le puede tambien obtener por la via seca. Para esto se funde una parte de azufre, y se añade poco á poco seis ó siete partes de mercurio, cuidando de agitar continuamente la mezela. Ambos cuerpos se combinan con desprendimiento de calor y la masa se inflama; llegado este caso hay que tajarla, para preservarla del contacto del aire. Se obtiene por este medio una masa negra, no metálica, á la que se priva del exceso de azufre que no se halla combinado con el mercurio, reduciéndola á polvo fino, y calentándola en una cápsula de porelana colocada en baño de arena. Se introduce el residuo negro que queda en un matrascito de vidrio imperfectamente tapado, se le coloca en baño de arena, y se le espone al calor rojo á fin de que se sublime. Se obtiene en este caso una masa brillante, de color rojo oscuro y de testura cristalina, que adquiere un color rojo vivo por la trituracion. En

Holanda es en donde especialmente se prepara este producto en grande. Cuanto mayor es la cantidad de cinabrio que se prepara á vez, tanto mas hermoso es su color. Además, es del mayor interés que el mercurio y el azufre de que se hace uso sean puros; y es preciso separar el azufre escedente, porque durante la sublimacion, se mezclaria con el cinabrio y alteraria su color. Ya he dicho que esta combinacion se encuentra en la naturaleza; se la halla algunas veces en magnificos cristales rojos y trasparentes, que pertenecen al sistema romboédrico. En Almaden, en España, se aparta el cinabrio cristalizado y puro, para venderle á los pintores y fabricantes de lacre.

Segun Kirchhof, que es quien descubrió que el sulfuro de mercurio puede pasar por la via húmeda de la modificacion negra á la roja, se obtiene del modo siguiente: Se mezclan en un mortero de porcelana 300 partes de mercurio con 68 de azufre, humedecido con un poco de una disolucion de potasa cáustica, y se tritura el todo hasta que el metal se combine con el azufre. En seguida se añaden 160 partes de hidrato potásico disuelto en igual porcion de agua, y se calienta la masa por espacio de dos horas, á la llama de una lámpara, agitándola sin intermision y renovando el agua á medida que se evapora. Pasado este tiempo se añade mas agua, y se deja que la masa se concentre, sin cesar de agitarla. La masa pasa poco á poco al color rojo, toma una consistencia gelatinosa, y despues adquiere con rapidez un hermoso color rojo. Llegado este caso se separa el vaso del fuego; porque de lo contrario el producto tomaria un color pardo sucio.

Brunner propone otro método que difiere algo del anterior. Se toman, segun él, 10 onzas, 3 dracmas y 32 granos de mercurio puro; 3 onzas, 7 dracmas y 51 granos de azufre; 2 onzas, 4 dracmas y 62 granos de hidrato potásico, y 15 onzas, 5 dracmas y 13 granos de agua. Se principia por triturar el mercurio y el azufre, lo que exige mucho tiempo y cuidado: para las cantidades indicadas se necesita estar triturando por espacio de tres horas: si son mayores hay que emplear mas tiempo. Se obtiene por este medio una masa negra, sobre la que se vierte poco á poco la lejía cáustica sin dejar de agitar la materia. En seguida se calienta la mezcla en un vaso de barro ó de porcelana; cuando se opéra en grande puede hacerse uso de un vaso de hierro colado. Se agita la mezcla con una mano

de mortero cuya boca sea algo ancha, primero sin intermision, y despues de vez en cuando. Se eleva la temperatura hasta $+45^{\circ}$, y se mantiene la mezcla á un calor que no pase de $+50^{\circ}$: se debe añadir mas agua á medida que se evapora. Al cabo de unas ocho horas, la masa principia á tomar un color rojo pardusco, y llegado este caso hay que tener sumo cuidado de que la temperatura no pase de $+45^{\circ}$. Si la masa aparece gelatinosa, se añade mas agua, á fin de que el sulfuro permanezca siempre pulverulento. Toma gradualmente un color mas rojo, el que aumenta de intensidad con una rapidez sorprendente. Cuando el color de la masa ha llegado al máximum de intensidad, se la puede separar del fuego; mas conviene digerirla todavía por algunas horas á un calor suave. Se vé, segun esto, que se necesitan de 10 á 12 horas para terminar la operacion, y todavía mas si se ejecuta en grande. En seguida se lava el cinabrio y se le diluye y decanta, á fin de separarle perfectamente del mercurio metálico. Se obtiene por este medio próximamente $11 \frac{1}{2}$ onzas y 36 granos. El liquido decantado contiene mercurio en disolucion, y si se le evapora en una retorta da primero unos cristales de hiposulfito potásico; volviéndole á decantar y evaporar, se convierte en una masa formada de cristalitos incoloros aciculares que, segun Brunner, están compuestos de sulfuros potásico y mercúrico, en tal proporcion que ambos contienen la misma cantidad de azufre. Existe en esta sulfosal una cantidad de agua de cristalización que contiene cinco veces mas oxígeno que el que se necesita para trasformar el potasio en potasa; ó en otros términos, está compuesto de 54,28 partes de cinabrio, 25,33 de sulfuro potásico y 20,39 de agua; cuya composicion puede expresarse por $K\dot{H}g+5\dot{H}$; $\dot{H}g$ indica 1 átomo de sulfuro mercúrico, que debe hallarse en el estado isomérico negro: porque al tratar la sal por el agua, se descompone y se separa sulfuro mercúrico negro.

Segun Liebig, se puede trasformar de un modo mas rápido la modificacion negra del sulfuro de mercurio en la roja, rociando el precipitado blanco (compuesto de cloruro y de amiduro mercúricos) recién preparado, con sulfuro amónico (1), y dejándoles en diges-

(1) Se le prepara saturando el sulfhidrato amónico concentrado con flores de azufre.

tion. Se forma inmediatamente sulfuro de mercurio negro, el cual en pocos minutos adquiere un color rojo vivo: puesto en digestion con una lejía concentrada de potasa cáustica, aumenta todavía mas la intensidad de su color.

Se ha creído que cuando el cinabrio toma el color rojo, debe perder una corta cantidad de hidrógeno; y Payssé pretende que el cinabrio que no está completamente rojo adquiere este color cuando, después de reducirle á polvo fino, se vierte agua sobre él, y se le deja abandonado, por espacio de cuatro semanas, en un sitio húmedo, cuidando de agitarle á menudo. Berthollet ha hallado que el precipitado negro que se obtiene por medio del gas sulfido hidrido toma, pasado cierto tiempo, un color rojo cuando se le deja en contacto con el líquido.

Cuando se calcina el cinabrio al aire libre se descompone y produce mercurio y gas ácido sulfuroso. Se descompone también siempre que se le calcina con los álcalis cáusticos fijos, las tierras alcalinas y con la mayor parte de los metales y de los óxidos metálicos, y en todos estos casos se volatiliza el mercurio. Es inatacable por los ácidos sulfúrico, nítrico y clorohídrico, y por las disoluciones de los álcalis cáusticos; pero se disuelve en el agua régia, y se une al cloro con desprendimiento de luz, y formación de cloruro mercúrico y cloruro de azufre.—El sulfuro mercúrico rojo es también sulfobase; se le obtiene en estado de sulfosal calentando una de las sulfosales de la modificación anterior, hasta tanto que se forme la modificación roja de la base. Se obtiene con mas facilidad por medio de los sulfidos volátiles, sometiendo la sulfosal á la sublimación.

Segun Sefstroem, el cinabrio está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Mercurio	86,29	1
Azufre.	13,71	1

Peso atómico, =1466,988; fórmula, =HgS ó Hg.

El cinabrio constituye uno de los colores principales de la pintura; el que viene de China se distingue por la hermosura é intensidad de su color; el cual es tanto mas bello, cuanto mas dividido se halla. Se pretende que mezclando íntimamente el cinabrio con una corta cantidad de sulfuro de antimonio es como se le obtiene de un color mas hermoso. El cinabrio se falsifica algunas veces con

minio; pero este fraude es fácil de descubrir, bien sea por medio del soplete ó por el ácido nítrico. Se le usa en medicina en fumigaciones, en las enfermedades sifiliticas.

Fosfuro de mercurio.

El mercurio se combina con el fósforo, pero no se puede preparar directamente este cuerpo. Segun Pelletier, se obtiene digiriendo dos partes de óxido mercúrico con una y media de fósforo, igual cantidad de agua, y agitando á menudo la mezcla: se forma en este caso fosfato mercúrico y fosfuro de mercurio. Este último se presenta bajo la forma de una masa negra, bastante tenaz para poderla cortar con un cuchillo, la que se funde á un calor muy suave. Espuesto á el aire, se oxida el fósforo; y cuando se somete el fosfuro á la destilacion, se volatiliza primero el fósforo y despues el mercurio.

Cuando se descompone el cloruro mercurioso por el fósforo gaseoso, se obtiene cloruro fosforoso, mercurio y ademas un cuerpo de color rojo oscuro, que resiste sin descomponerse á la temperatura á que se volatiliza el mercurio, el cual parece ser fosfuro de mercurio saturado, y se le puede conservar sin que se altere. Cuando se calienta suavemente el cloruro mercúrico en medio de una corriente de gas fosfuro hídrico, se forma, segun indica H. Rose, ácido clorohídrico y un compuesto rojo amarillento que se sublima, que es fosfuro de mercurio. Si se somete este fosfuro á la destilacion, se descompone y produce fósforo que se volatiliza y mercurio que queda.

Amalgamas.

Las combinaciones que forma el mercurio con los demas metales son notables bajo muchos aspectos. Se las denomina *amalgamas*; y como se las puede obtener á la temperatura ordinaria bajo la forma líquida, resulta de este estado de agregacion un medio para conocer cuales es en el que se hallan las combinaciones de los otros metales entre sí. Si se examina con detencion la disolucion de un metal en el mercurio, encontramos que existe disuelta en este último metal una combinacion definida del mercurio con el metal añadido; la cual se deposita por lo regular bajo la forma

cristalina, y se la puede separar casi completamente por medios mecánicos. Así es que si echamos en una gamuza una combinación de un metal con la suficiente cantidad de mercurio para que la amalgama esté líquida, se ata aquella y se comprime fuertemente la mezcla, el mercurio pasa al través de los poros de la piel, y queda en ella la combinación, la cual solo retiene entonces un poco de mercurio libre, simplemente mezclado. Verdad es que el mercurio que ha atravesado la gamuza no es perfectamente puro, pero es muy corta la cantidad que contiene del metal extraño. Lo mismo sucede siempre que se funde á temperaturas elevadas, unos metales con otros ó con los sulfuros metálicos; por lo regular pueden unirse en diferentes proporciones, pero cuando hay medio de tratar el compuesto del mismo modo que la amalgama, ó de una manera análoga, se consigue separar la verdadera combinación del metal libre en que se hallaba disuelta. Una prueba de esto nos suministra la licuación; por ella se priva á un metal de la mayor parte de las sustancias extrañas con quienes se hallaba mezclado, esponiéndole, por bastante tiempo, á una temperatura próxima á la que se solidifica, y decantándole despues; en cuyo caso se encuentra cristalizada en el fondo del vaso una combinación de los metales que tenia disueltos.—Segun esto, podemos sentar como un hecho que los metales solo se combinan en proporciones definidas, pero que estas combinaciones se disuelven en los metales fundidos, casi de un modo análogo á como lo hacen las sales en el agua.

El mercurio se combina directamente con los demas metales: se favorece la acción por medio del calor y limpiando la superficie metálica con algunas gotas de nitrato mercurioso; cuando no se puede unir directamente el metal con el mercurio, se emplea la amalgama de potasio, de sodio ó de zinc, y se la trata por una disolución neutra del metal que se quiere amalgamar. Es preciso que la amalgama de que se hace uso no contenga una cantidad considerable del metal precipitante, porque de lo contrario el metal precipitado queda en el líquido sin unirse al mercurio. Despues que el metal precipitante se ha disuelto completamente en el ácido del metal precipitado, se lava bien la amalgama con agua, y se la destila en una retorta á fin de privarla del exceso de mercurio haciendo pasar á la vez una corriente de gas hidrógeno, porque el metal amalgamado se oxida con la mayor facilidad. Mientras se eje-

cuta esta operacion, hay que procurar que la temperatura no esceda mucho del punto de ebulcion del mercurio, pues en el caso contrario podria perder la amalgama un poco de mercurio químicamente combinado. Algunos metales retienen el mercurio á el calor rojo; al paso que otros exigen una temperatura mucho mayor y continuada, para que se volatilice totalmente. Muchas amalgamas producen cristales regulares. Todos los metales unidos al mercurio pierden la maleabilidad; muchos se vuelven quebradizos por cortísima que sea la cantidad de mercurio que absorban. Las amalgamas son por lo general fusibles, y despues que se enfrían quedan tan blandas que se les puede amasar; pero pasados algunos dias se endurecen, á causa de que se forma una cristalización granuda.

El mercurio se une fácilmente á los radicales de los álcalis y de las tierras alcalinas. Se combina con el *potasio* en volúmenes iguales con desprendimiento de calor; la amalgama que resulta es sólida, dura, quebradiza, y carece de maleabilidad; espuesta al aire, se descompone con lentitud. Cuando la cantidad de mercurio es mayor, cristaliza una combinacion en proporciones definidas (véase *Potasio*, tomo III, pág. 84).

El *sodio* y el mercurio se combinan con tal violencia, que la masa se enrojece: la amalgama se solidifica por el enfriamiento (véase tomo III, pág. 92). Cuando se descompone la sosa cáustica por medio de la pila eléctrica, empleando el mercurio como conductor negativo, se ve que se forma en este metal una vegetacion, que es una amalgama cristalizada. Cuando se echan los glóbulos de potasio ó de sódio sobre una gran masa de mercurio, se nota que presentan un movimiento giratorio enteramente análogo al que producen en el agua. El metal alcalino se oxida á espensas del gas acuoso contenido en el aire y se produce hidrato potásico ó sódico que forma una película delgada la cual cubre la superficie del mercurio; mas esta película es rechazada por el metal alcalino, de modo que la superficie del mercurio conserva su brillo hasta cierta distancia, y se ve correr el hidrato con violencia en todas direcciones. Como la pequeña partícula metálica es tambien movable, entra igualmente en movimiento y describe líneas curvas; pero si llega á adherirse á las paredes del vaso, la película de hidrato es rechazada á mayor distancia. La forma de la partícula del

metal alcalino ejerce una influencia notable respecto á la naturaleza del movimiento. Cuando es bien redonda no se mueve, y lanza el hidrato en todas direcciones formando un círculo, pero si por el contrario es angulosa, ó se halla cubierta por algun punto de una capa de petroleo de tal modo que impida el que se forme el hidrato, experimenta un vivo movimiento de rotacion, que dura hasta que el metal alcalino se oxida completamente. Segun Mulder, se observa en todos los gases húmedos; pero no se manifiesta cuando estos están perfectamente desecados, ni aun en el oxígeno. La causa de estos movimientos es la repulsion que existe entre el metal alcalino y su hidrato, los cuales se vuelven electropositivos por su contacto con el mercurio; podrá ser tambien que el desprendimiento gaseoso contribuya en este caso á la produccion del movimiento giratorio, cuando el metal se oxida mas en un punto que en otro, á causa de que el movimiento que se observa cuando se echa el alcanfor sobre el agua, así como el que se produce por el contacto de una gota de agua y otra de éter sobre un vidrio de reloj, son debidos, el primero á la evaporacion del alcanfor, y el segundo á la del éter.

He hablado ya en su lugar respectivo de las combinaciones que forma el mercurio con el *amonio*, el *calcio*, etc.

El *selenio* se une al mercurio en varias proporciones. La amalgama de selenio en la que existe menos cantidad de este metal, se presenta bajo la forma de una masa sólida, de color blanco de estaño; cuando se la calienta, se sublima sin entrar en fusion, y condensa en forma de unas láminas. Si se añade mas selenio, el exceso de este metal se volatiliza primero, despues se sublima una masa gris cristalina, que parece ser el seleniuro de mercurio ad *máximum*, y por último seleniuro de mercurio ad *minimum*. El seleniuro de mercurio se disuelve en frio en el agua régia y se convierte en selenito mercúrico. Se disuelve dificilmente con el auxilio del calor en el ácido nítrico, y se trasforma en selenito mercurioso.

El mercurio se combina fácilmente con el *teluro* y forma una amalgama de color blanco de estaño.

Segun Bergman, se produce una amalgama de *arsénico* de color gris, cuando se digiere en un vaso tapado una parte de arsénico con cinco de mercurio y se agita con frecuencia la mezcla.

El mercurio se combina con mucha lentitud con el *antimonio*

y constituye una amalgama granujienta, de color blanco de estaño.

La amalgama de *plata* tiene suma tendencia á cristalizar. Se la encuentra en la naturaleza, unas veces en estado líquido mezclada con los cristales, y otras cristalizada en octaedros regulares con los ángulos truncados, ó en dodccaedros romboidales. Se obtiene esta amalgama cristalizada mezclando tres partes de una disolución saturada de plata en el ácido nítrico con dos de otra disolución saturada de mercurio en el mismo ácido, y colocando en el fondo del vaso que contiene la mezcla, una amalgama formada de siete partes de mercurio y una de panes de plata. Pasadas 24 ó 48 horas, se hallan en el líquido una multitud de cristales con lustre metálico, que se estienden, en forma de ramificaciones, hasta la superficie del líquido, y producen una especie de vegetación que se denominaba antiguamente *árbol de Diana*. La formación de estos cristales es debida á que el mercurio precipita la plata; solo se forma cuando existe mayor cantidad de mercurio que la que se necesita para que la plata se precipite totalmente, sin que, no obstante, haya la suficiente para que se disuelva la vegetación metálica. La amalgama cristalizada está compuesta de 65 partes de mercurio y 35 de plata, y el mercurio que contiene necesita absorber dos veces tanto oxígeno, para trasformarse en óxido mercúrico, que el que exige la plata para pasar al estado de óxido argéntico. Está compuesto de 1 átomo de plata y 2 de mercurio= AgHg . Se prepara la amalgama de plata por la vía seca, calentando el mercurio con panes de plata, ó bien con el polvo de plata calcinado, tal como se le obtiene precipitando la plata con el cobre: esta amalgama sirve para platear.

El mercurio tiene diversos usos en las artes: se le emplea para la construcción de los espejos, barómetros y termómetros; para dorar, extraer el oro y la plata de diferentes minerales; para preparar el mercurio fulminante que se destina á las armas de percusión, etc. Además es un medicamento de suma importancia. El cloruro mercurioso obra como laxante, tomado á altas dosis. Las preparaciones mercuriales, administradas en corta cantidad y por bastante tiempo, producen una fiebre particular, hacen que se muevan los dientes, hinchan las encías, escorían el interior de la boca, dan fetidez al aliento y producen tialismo. Se usan como específicos en el tratamiento de las enfermedades sífilíticas, y en una por-

cion de afecciones diversas, contra las cuales se considera en el día como uno de los medicamentos mas principales. Unas veces se usan las sales mercuriosas interiormente, y otras se frotran ciertas partes del cuerpo con una mezcla de manteca de puerco y mercurio muy dividido, que se conoce con el nombre de *ungüento mercurial*; se presume que el efecto que produce este unguento es debido á que el mercurio, en contacto con la piel, se trasforma en óxido mercurioso, que disuelve y absorbe el ácido producido por la traspiracion. Se ha estado por mucho tiempo en la persuasion de que este unguento contenia mercurio oxidado, hasta que Vogel trató de probar que el metal solo se hallaba sumamente dividido. Pero Donovan ha reconocido que parte de él existe realmente disuelto en la grasa, en estado de óxido mercurioso, y concluye de sus esperiencias que solo esta es la que obra, y que la porcion de mercurio metálico que se halla mezclada se la debe considerar como inerte. El mismo prescribe preparar el unguento mercurial tomando, por ejemplo, 17 onzas, 3 dracmas y 8 granos de manteca de puerco derretida, mezclándola con 6 dracmas y 49 granos de óxido mercurioso, que ha de haberse triturado con un poco de la grasa, digiriendo la mezcla por espacio de una hora á una temperatura entre $+150$ y $+160^{\circ}$, y triturándola despues hasta que se enfrie. Si mientras se digiere la mezcla se eleva la temperatura á $+200^{\circ}$, el óxido mercurioso se convierte en mercurio metálico y óxido mercúrico: aumentando mas el calor se descompone completamente el óxido. Segun Donovan, cada onza de esta masa contiene 21 granos de óxido mercurioso disuelto por la grasa; el resto se halla tan solo en estado de mezcla.—Las sales mercúricas ejercen la misma accion que las mercuriosas, solo que obran con mucha mas rapidez, y por lo comun con tal violencia que llegan á ser venenos peligrosos; su uso, si bien indispensable, exige la mayor circunspeccion. Los doradores y espejeros caen algunas veces, despues de haber absorbido por bastantes años los vapores mercuriales, en un estado particular de debilidad del sistema muscular, que va acompañado de un continuo temblor de todos los músculos sometidos á la voluntad, cuya enfermedad llega á ser casi siempre incurable. Por lo tanto es del mayor interés que los que se dedican á esta clase de trabajos eviten en cuanto sea posible el tocar el metal con las manos desnudas, y conducir los vapores mercuriales fuera de los

talleres ; para llenar este objeto , ha inventado d' Arcet un horno particular por medio del cual se condensan los vapores que salen de la fábrica , de modo que se pierde muy poco mercurio.

9.º DEL COBRE.

(*Cuprum*).

El cobre es uno de los metales que mas abundan. Se encuentra unas veces en estado nativo, cristalizado en cubos ó en octaedros, otras combinado con el azufre y con el oxígeno, y finalmente en estado de sulfato, arseniato, carbonato, fosfato y silicato cúpricos. El sulfuro, á causa de su abundancia, es el mineral que generalmente se explota. En las minas ricas de la América septentrional y de la Siberia se hallan grandes cantidades de cobre nativo.

El cobre se conoce de tiempo inmemorial y mucho antes que el hierro ; los pueblos antiguos se servian del cobre aleado con el estaño para fabricar sus armas é instrumentos cortantes, de los cuales constituia el principal elemento. Los Griegos y Romanos estraian la mayor parte del cobre que necesitaban de la isla de Chipre, de donde se deriva el nombre de *cyprium*, y de este el de *cuprum*.

Los minerales de cobre que se encuentran ordinariamente son el sulfato cuproso puro, llamado por los mineros alemanes *Kupferglanz*; el carbonato cúprico ó *malaquita* y el *cobre azul*, que son los mas ricos en este metal, son poco abundantes; finalmente la *pirita de cobre*; que es una combinacion quimica de sulfuro férrico con sulfuro cuproso. Se añade á este último mineral sulfuro férrico cuando no contiene lo suficiente para que la proporcion de cobre no escéda de un ocho por ciento; se tuesta en seguida la materia en hornos particulares ó en lo que se llama fosos para tostar. La mayor parte del azufre se quema y los metales se trasforman en subsulfatos, que quedan mezclados con la ganga y con la porcion de mineral que no ha experimentado la tostacion. Se añaden á esta mezcla tostada minerales cuarcíferos, si el mineral de cobre no tiene la cantidad suficiente, y se la funde en hornos particulares: el ácido sullúrico y el óxido cúprico se reducen á azufre y cobre. En esta operacion se reproduce el sulfuro cuproso; al mismo tiempo que la mayor parte del hierro forma con la sílice una escoria muy fusible.

que es un silicato ferroso, en el cual el oxígeno del óxido es igual al del ácido. El sulfuro cuproso, como mas pesado, se reúne en una cavidad que hay en el fondo del horno, y se le separa de las escorias que le sobrenadan. Es muy conveniente que las escorias sean muy fusibles, lo que depende de las proporciones de óxido ferroso y ácido silícico; porque cuando son espesas y poco fusibles, retienen las partículas de sulfuro cuproso, que tienen poco peso para ganar el fondo y que por lo tanto se pierden con las escorias. Al sulfuro cuproso que ha experimentado esta fusión se le da el nombre de *mate*, el cual contiene todavía mucho sulfuro ferroso.

Se tritura la materia y se la tuesta en hornos particulares debajo de un sotechado. Durante esta operación, que dura algunas semanas y que exige ser ejecutada por operarios prácticos é inteligentes, el cobre pasa al estado de óxido cúprico. Se le reduce fundiéndole con carbón y con minerales cuarcíferos; el ácido silícico de estos se apodera del óxido ferroso, los cuales combinados forman parte de las escorias. El cobre reducido, que todavía contiene hierro, azufre, y plata, y con bastante frecuencia cobalto y níquel, se conoce con los nombres de *cobre negro* ó *cobre crudo*. Se le purifica fundiéndole en un horno particular, poniendo al mismo tiempo en actividad un gran fuelle, cuya corriente de aire se dirige á la superficie de la masa fundida; el azufre, el hierro y en general todos los cuerpos mas combustibles que él se oxidan y convierten en escorias. Para ejecutar esta operación se toma ordinariamente una masa de cobre de unos tres piés de diámetro y dos de grueso. El cobre se halla colocado en una cavidad que viene á ser una especie de crisol brascado, en el que primero se le funde con carbón y despues se le tiene fundido y espuesto á la acción oxidante de la corriente de aire. Los metales estraños se oxidan y forman en la superficie una película de óxido fundido, que se separa. La masa que se ha separado contiene mucho óxido cuproso que se puede utilizar en otras operaciones. Sin embargo, parte de esta película de óxido se reduce en contacto con las paredes del crisol brascado; lo que retarda la operación y hace que se efectúe de un modo menos completo. Para evitar este inconveniente ha propuesto Bredberg un método inventado por él, que consiste en espolvorear cuarzo de vez en cuando sobre la superficie del metal fundido: el cuarzo forma silicatos con los óxidos los cuales no se reducen por el contacto con las paredes del crisol

brascado. Cuando la masa aparece bastante pura se la agita con un palo y se rocía con agua la superficie del metal; en este caso se forma una costra sólida que se separa, cuya operación se repite hasta que toda la masa de cobre se haya solidificado y separado. A esta operación se da el nombre de *afinación*, y al metal así afinado se le conoce con el nombre de *cobre roseta*. En vez de dar al cobre la forma de discos se principia á vaciarle y formar pequeños rieles; lo que es mucho mas cómodo para el consumidor. Durante esta operación se observa un fenómeno, del cual todavía no se ha dado una esplicación satisfactoria: cuando el cobre se halla fundido y descubierto por algun tiempo, en el cual los obreros cuidan de despumarle con frecuencia, se observa comunmente una especie de ebullición; se rompen un número considerable de burbujas en la superficie del metal fundido y saltan partículas de cobre metálico; las cuales cuando se pasa por encima de la masa fundida una paleta de hierro, caen sobre ella bajo la forma de un polvo sumamente fino compuesto de glóbulos. Este fenómeno se parece en un todo al de la ebullición, y á no dudar es producido por el desprendimiento de un cuerpo gaseoso: las burbujas gaseosas se rompen en la superficie del metal y le proyectan bajo la forma de gotitas solidificadas; lo que se observa tambien en la efervescencia de los líquidos. Sin embargo, todavía no se ha determinado la naturaleza de este gas. Lúcas, que descubrió la propiedad que tiene la plata fundida de absorber el oxígeno, ensayó hacer ver que el cobre fundido la posee tambien y observó que cuando se echa cobre fundido en el agua produce una esplosion. Pero Chaudet demostró que el mismo efecto se observa con otros varios metales en iguales circunstancias, y que algunos centésimos de cobre unidos á la plata privan á esta de la propiedad de combinarse con el oxígeno, porque este gas se une inmediatamente á el cobre. No obstante, es probable que el oxígeno no sea el único gas que tiene la propiedad de poder ser absorbido por los metales fundidos; quizá por medio de una fuerte corriente de aire, durante la cual el gas oxígeno se combina con el cobre, el metal fundido absorba el nitrógeno ó el gas ácido carbónico, los cuales al enfriarse el metal, en cuyo caso toma una forma granulosa, se separan en pequeñas burbujas. Scheerer y Marchand han demostrado que cuando se funde cobre en un crisol, ofrece este metal, despues del entriamiento, en la parte media de su superficie una especie de

vegetacion mamelonada; si se corta la masa metálica se vé que está llena de pequeñas cávidades que parece han sido producidas por un gas, el cual, al solidificarse el metal, queria desprenderse; esto explica la formacion de las vegetaciones mamelonadas y de las cavidades vexiculares. Se observa el mismo fenómeno cuando se funde el cobre con un flujo cualquiera, escepto la sal comun.

El cobre que se obtiene en grande rara vez es puro. Contiene con frecuencia indicios de hierro, de cobalto, de nikel, de plomo, de estaño y algunas veces de plata. Para obtenerle puro y á propósito para las esperiencias químicas, se disuelve el sulfato cúprico puro en agua y se precipita el metal dejando la disolucion en contacto, por el tiempo necesario, con una lámina de hierro bien limpia. Despues se saca la lámina, se decanta el líquido, y se digiere el cobre que se ha precipitado con ácido clorohídrico, á fin de privarle hasta del menor indicio de hierro; se lava el precipitado, se le prensa, deseca y funde con vidrio de borax pulverizado y mezclado con un poco de óxido cuproso, para oxidar hasta la menor porcion de hierro ó cualquiera otro metal que pudiera existir en él. Por este medio queda un régulo fundido cubierto de un flujo de color rojo oscuro. Se obtiene el cobre en un estado grande de division, reduciendo el óxido cúprico por una corriente de gas hidrógeno, como diré mas adelante.

Cuando se reduce una solucion de sulfato cúprico por la via hidroeléctrica, procurando que se halle siempre saturada de esta sal se obtiene tambien cobre, el cual se deposita en el polo negativo, bajo la forma de una masa compacta y maleable, que conserva perfectamente la figura de los objetos sobre que se precipita. La superficie aparece escabrosa y cristalina, pero la capa de cobre aumenta sucesivamente de espesor, hasta el punto de poderla separar completamente y aun forjarla si hubiese necesidad. Se hace un uso ventajoso de este medio de reduccion, conocido en el dia con el nombre de *galvanotipia*, para sacar copias de los relieves, de las medallas, de las láminas grabadas, etc.

El cobre puro tiene un color pardo rojizo claro, y es muy lustroso cuando está pulimentado. Cuando se le toma con las manos sudadas, las comunica un olor particular muy desagradable. Es uno de los metales mas maleables, y se le puede reducir á hojas muy delgadas y á hilos muy finos. Sin embargo, su tenacidad es tan

considerable que un hilo del diámetro de $\frac{78}{1000}$ de pulgada, sos

ne segun Sickeingen un peso de 13,127 arrobas sin romperse. Este metal se funde á la temperatura de 1132° del pirómetro de registro de Daniell, que equivalen á 1091 del termómetro de aire, y cuando se le deja enfriar lentamente cristaliza. Su forma cristalina es el cubo, el octaedro, etc., que pertenecen al sistema regular. Sceebeck obtuvo cristales de cobre, que creyó pertenecian al sistema romboédrico, fundiendo este metal y separando la parte líquida de los cristales formados. Mitscherlich no ha podido obtener cristales de esta forma. El calórico específico del cobre, segun Regnault, es=0,09515, y segun Dulong y Petit, =0,0949. El cobre es poco maleable á la temperatura del calor rojo. Cuando este metal se halla muy dividido se le puede forjar como el platino, de cuya propiedad no tenemos necesidad de hacer uso por ser bastante fusible. Sin embargo, Osann ha hecho aplicacion de esta propiedad para sacar los relieves de las medallas, etc. Para esto reduce el óxido cúprico ó el cuproso bien pulverizados, por el hidrógeno; separa por medio de la suspension las partículas mas ténues del cobre reducido, y coloca con cuidado sobre la medalla una capa suficientemente gruesa, que debe estar rodeada de un anillo apropiado; despues comprime el polvo metálico por medio de un émbolo que se adapta exactamente á el anillo y le acaba de comprimir dando algunos martillazos. La masa en que ha quedado señalado el relieve adquiere por este medio la cohesion necesaria para poderla separar; en seguida se la calcina en el gas hidrógeno, y deja enfriar en este gas. Durante la calcinacion, la masa se contrae mucho en todos sentidos, pero los contornos aparecen mas perfectos; en este caso tiene la consistencia del cobre fundido. Cuando se mezcla una solution de sulfato cúprico y aun mejor de acetato, con otra diluida de ácido fosforoso, ó se hace llegar á ella ácido sulfuroso, se observa que el cobre principia, pasados algunos instantes, á precipitarse bajo la forma de laminitas sumamente finas con lustre metálico, que examinadas con el microscopio, se vé que presentan unas facetas triangulares equiláteras, cuyas láminas; despues de lavadas y desecadas, tienen un hermoso color rojo. El cobre es uno de los mejores conductores del calórico, y sin duda por esta propiedad es necesario que los moldes en que se le quiere vaciar estén per-

fectamente secos; porque á poca humedad que tengan se produce una fuerte esplosion y la masa enrojecida se halla lanzada en todas direcciones. El peso específico del cobre fundido varia, á causa de que se hallan en él algunas pequeñas cavidades, á lo que es debido la diversidad en los resultados. Segun las esperiencias mas exactas el peso específico del cobre fundido parece es de 8,85, y el del cobre laminado ó forjado de 8,95; segun Brisson el de el último es 8,878, y Hachet ha hallado que el peso específico del cobre mas puro de Fahlun es de 8,895. Segun Herapath, el peso específico del cobre roseta que al tiempo de afinarle no se le ha agitado con un palo, es solo de 8,51, al paso que el del cobre roseta ordinario es de 8,843 y el del cobre fundido y enfriado en un crisol, de 8,9. En mis esperiencias he hallado que el peso específico del cobre fundido es de 8,83; el del mismo cobre reducido á un cilindro del diámetro de dos líneas, de 8,9463, y el de este cilindro despues de laminado, de 8,9587. Scheerer y Marchand, que han trabajado mucho para determinar el peso específico del cobre puro, le han hallado, de=8,924 (en el cobre fundido sin vesículas, y tal como se obtiene fandiéndole con sal comun); de 8,933 á 8,939 en el tirado en hilos gruesos y de 8,952 en el que ha sido reducido á hilos delgados, que es la densidad mayor á que puede llegar este metal.

El átomo de cobre se espresa por Cu y pesa 305,695; el peso del átomo doble=Cu, es, de 791,390.

El cobre tiene poca afinidad para el oxígeno: el hidrógeno reduce el óxido cúprico á una temperatura inferior á el rojo. Si se calienta el óxido cúprico en una cucharita de hierro, á la cual se fija un tapon de corcho, y se la introduce con prontitud en un frasco lleno de hidrógeno, al que debe ajustar perfectamente el tapon, se observa que el óxido se calienta instantáneamente hasta el rojo, como si experimentase una combustion, en tanto que las paredes del frasco se cubren de agua: despues de enfriada la materia se ve que el cobre se ha reducido. Si se hace pasar con lentitud una corriente de gas hidrógeno, al través de una bola de vidrio llena de óxido cúprico, y se la calienta suavemente, se reduce el óxido sin enrojecerse; por el contrario, si la corriente de gas es rápida se calienta hasta el rojo. El cobre que se ha reducido á una temperatura inferior á el rojo, tiene la propiedad de pasar, al cabo de algunos dias, al estado de óxido cúprico, absorbiendo el oxígeno del aire;

al paso que el que lo ha sido á el calor rojo permanece en estado metálico.

El cobre no descompone el agua á ninguna temperatura, y cuando se le hierve con ácido clorohídrico concentrado apenas se percibe desprendimiento de hidrógeno. Se disuelve en los ácidos sulfúrico y nítrico; en el primero con producción de gas ácido sulfuroso, y de gas óxido nítrico en el segundo. Las disoluciones que forma son azules ó verdes. En contacto con el aire no se oxida, á no ser que se halle en presencia del agua; en cuyo caso se forma carbonato cúprico en los puntos que se hallan espuestos al aire. Cuando se humedece el cobre con un ácido se oxida con mucha prontitud, á espensas del oxígeno de la atmósfera. Este metal se oxida tambien cuando se le espone á una temperatura elevada, pero no se enciende; hé aquí la razon por qué no da chispas con el pederrenal aunque tenga la dureza del acero, porque las partículas que se separan no se inflaman, y tambien de que se le sustituya al hierro en las fábricas de pólvora, para la confecion de la mayor parte de los intrumentos. El cobre se quema á una temperatura muy elevada con producción de una llama verde, y cuando se le espone á la accion de una corriente inflamada de gas oxígeno é hidrógeno, se quema, segun Thomson, y produce una luz deslumbrante. Cuando se echa cobre ó alguno de sus óxidos sobre un cuerpo que al quemarse produzca llama, comunica á esta un color verde muy liermoso, especialmente cuando no es muy brillante por sí. Calentado hasta el rojo naciente se cubre de una capa de óxido, cuyo color varía entre el rojo y el negro, segun la cantidad de oxígeno que contiene; es rojo cuando la corriente de aire ha sido débil; en cuyo caso la superficie del metal está constituida por el óxido cuproso. Un pedazo de cobre espuesto por mucho tiempo á la accion del fuego, en el aire libre, se cubre de una capa de óxido que se separa fácilmente por el enfriamiento. Esta capa es negra, y la película exterior está constituida por óxido cúprico; pero el resto de ella tiene un color rojo pardo y consiste en óxido cuproso; esto es, mientras existe debajo de ella cobre metálico, porque tan luego como se oxida todo el metal, la masa entera se trasforma, de fuera á adentro, en óxido cúprico. Si esta observacion echa por Anthon, es exacta, queda alguna cosa por explicar; y no se comprende por qué la capa exterior de óxido no aumenta de espesor mientras hay

cobre metálico en el interior. Frecuentemente se trasforma la superficie de los vasos de cobre pulimentado en óxido cuproso, porque así resisten mejor á la accion del aire y del agua. Para esto se les cubre con una mezcla de agua y óxido férrico, se les calienta hasta cierto punto y despues se les limpia para separar el óxido férrico (1). El cobre no se altera cuando se le sumerge en agua de cal ó en una solucion de un carbonato alcalino, pero se ennegrece muy pronto en las mismas circunstancias en la solucion de un álcali cáustico. En el amoniaco cáustico se óxida con lentitud y sin colorearle; esto es si se halla sustraído del contacto del aire, pues de lo contrario se vuelve azul.

(1) Tambien se puede convertir el cobre en óxido cuproso por la via húmeda y con mas facilidad que por medio del óxido férrico. Se disuelven en vinagre dos partes de cardenillo y una de sal amoniaco, se hierve la disolucion, se la espuma y se la diluye en agua, hasta tanto que solo tenga un ligero sabor á cobre y no precipite en blanco cuando se la diluye mas. Se decanta el líquido claro, y se limpia el vaso, con objeto de separar de él el precipitado pulverulento que se forma al diluir la disolucion. Se hierve de nuevo este líquido, pero con rapidez, á fin de que no se concentre, pues si no se tiene esta precaucion se vuelve á formar el precipitado blanco. Tan pronto como entra en ebulicion, se le vierte sobre la pieza que se quiere cubrir de óxido, la que debe estar de autemano bien bruñida. Esta pieza debe estar contenida en otro vaso que pueda colocarse inmediatamente al fuego, á fin de que el líquido caliente entre al instante en ebulicion. Cuando se quiere cubrir con óxido tal como las medallas, se las coloca verticalmente sobre una rejilla de cobre ó sobre un liston de madera que se halle apoyado en el fondo del vaso. Para que el óxido se fije con igualdad es preciso cuidar de que las medallas no se toquen: se comprende que deben estar cubiertas por el líquido. Cuando los objetos que se quieren cubrir de óxido han estado cinco minutos en contacto con el líquido, es preciso observarlos. El cobre aparece en un principio negro ó de color azul oscuro, que pasa al rojo pardusco y despues al rojo oscuro, pero en este caso la película de óxido ordinariamente es gruesa y está formada de escamitas que quitan el brillo á la superficie de la medalla y hacen que quede áspera. Cuando la pieza ha tomado el color pardo que se desea, se separa el vaso del fuego, se decanta la disolucion, se lava repetidas veces la pieza con mucha agua, y se la enjuga con el mayor cuidado; porque si queda sobre ella el menor indicio de

ÓXIDOS DE COBRE.

El cobre forma tres óxidos, que son: el óxido cuproso, el óxido cúprico y el sobreóxido de cobre.

1.º *Oxido cuproso.*

Este óxido fué descubierto por Chenevix. Se encuentra en la naturaleza (*Rotkupfererz*), algunas veces en masas compactas de color pardo rojizo y traslucientes, y tambien, aunque no con frecuencia, cristalizado en octaedros regulares de color rojo pardusco, y de un hermoso color de rubí cuando son transparentes. Su peso específico segun Leroyer y Dumas es 5,75, y segun Herapath 6,05.

El óxido cuproso se puede preparar por diferentes métodos. Se mezclan exactamente cinco partes de óxido cúprico con cuatro de limaduras finas de cobre ó de cobre en polvo, tal como se obtiene en la especie de ebulcion que experimenta el metal fundido cuando se le afina para obtener el cobre roseta, y se calienta la materia hasta el rojo en un crisol tapado: es mejor todavía estratificar hojas delgadas de cobre con óxido cúprico finamente pulverizado,

la disolucion de cobre, se forma cardenillo cuando se la espone al aire. Si el número de medallas es considerable, y todas han de tener el mismo color, es preciso separarlas á un tiempo del líquido, pues de lo contrario las últimas aparecerian mas oscuras. Como es imposible enjugarlas todas de una vez con la prontitud que se necesita, se las sumerge en una masa de agua para resguardarlas de la accion del aire, y se las saca sucesivamente. En general puede decirse que no hay inconveniente en que la disolucion de cobre sea muy débil; la operacion marcha con un poco mas de lentitud, pero el resultado es mas seguro. Por el contrario, si está muy concentrada, el cobre pulimentado se cubre de una capa gruesa del precipitado blanco, que en contacto con el aire toma un color verde; en cuyo caso hay que volver á pulimentar la pieza, á causa de que no se conoce otro medio para separar la costra verde que se forma. Cuando al enjugar la pieza con un lienzo se separa el óxido por algunos puntos, es prueba de que la disolucion estaba muy concentrada. Un líquido de esta naturaleza que se ha concentrado por la evaporacion, se puede diluir lo necesario, para cuyo objeto se añade ordinariamente un poco de vinagre.

procurando que las capas sean muy delgadas, y se espone el todo en un crisol tapado á un calor rojo fuerte. El óxido cúprico se convierte en óxido cuproso; el cobre escedente no se mezcla con el óxido, y se le puede separar sin dificultad. Puédesse preparar tambien este óxido poniendo en digestion con ácido sulfúrico diluido, las costras que se separan del cobre que ha estado espuesto al fuego por mucho tiempo. El óxido cúprico se disuelve y el óxido cuproso queda en forma de laminitas, de las cuales las mas delgadas suelen ser transparentes. Segun Liebig y Wöhler, se obtiene el óxido cuproso fundiendo el cloruro cúprico y teniéndole espuesto al fuego hasta que se convierta en cloruro cuproso; esta trasformacion se efectúa con desprendimiento de cloro. Se pulveriza el cloruro cuproso, se le mezcla con carbonato sódico seco y se le calienta hasta el rojo en un crisol tapado. Despues de enfriada la masa, se separa la materia salina del óxido cuproso, tratándola por el agua, y en seguida se lava y deseca el óxido.

Segun Becquerel se le puede obtener cristalizado, descomponiendo una disolucion de nitrato cúprico por una accion hidroeléctrica tan débil, que solo se reduzca el cobre al estado de óxido cuproso. Para esto se llena un frasco alto y estrecho con la disolucion, se coloca en el fondo un poco de óxido cúprico y encima de este una lámina de cobre bien limpia, y despues se tapa el frasco herméticamente. El óxido cúprico como base salificable débil hace el papel de elemento electropositivo por su contacto con el cobre que es el negativo, sobre el cual se depositan pequeños cristales cúbicos, brillantes y de color rojo, que exigen muchos meses para formarse. Se le encuentra algunas veces en este estado sobre los objetos antiguos hechos con el metal que nos ocupa, que han estado enterrados mucho tiempo. Cuando se funde el cobre con hidrato potásico en un vaso en que el aire tenga acceso, se forma óxido cuproso que se disuelve en la potasa; á este es debido el color rojo que tiene la masa despues del enfriamiento. Se separa el álcali por medio del agua y queda el óxido cuproso sin disolver.

Segun Mitscherlich se obtiene este óxido por la via húmeda del modo siguiente: Se disuelven en agua partes iguales de sulfato cúprico y azúcar de uva, se mezcla el líquido con potasa cáustica, hasta que el precipitado que se produce en un principio se redisuelva y forme un líquido de color azul muy oscuro. Esponiendo des-

pues este líquido á un calor suave, los elementos del azúcar reducen el óxido cúprico y le hacen pasar poco á poco al estado de óxido cuproso de color rojo que se precipita, el cual lavado convenientemente es puro. Examinado al microscopio, ofrece una estructura cristalina.

El óxido cuproso artificial se presenta bajo la forma de un polvo de color rojo pardusco, inalterable por el contacto del aire. Participa, del mismo modo que los óxidos auroso y platinoso, de las propiedades de los subóxidos y de los óxidos acabados en *oso*. Los ácidos diluidos le trasforman en óxido cúprico y metal. El ácido nítrico le disuelve con produccion de gas óxido nítrico, despues de haberle trasformado en óxido cúprico. El ácido clorohídrico concentrado le disuelve sin alterarle y forma una disolucion de color pardo oscuro, que es estraño al compuesto en cuestion; la cual no tarda en aclararse y en aparecer incolora. Los álcalis cáusticos precipitan de esta disolucion *hidrato cuproso*, que tiene un color amarillo vivo y se transforma con lentitud en óxido cúprico cuando se le deja espuesto al aire; es preciso tomar ciertas precauciones para evitar el que pase al estado de óxido cúprico mientras se le lava y deseca. Este óxido, segun Mitscherlich, no ofrece el aspecto cristalino. El agua que contiene no escede de 3 por ciento, la que no pierde completamente sino á $+ 360^{\circ}$. El óxido cuproso anhidro conserva su color amarillo anaranjado, y se disuelve en el amoniaco sin colorearle. La disolucion amoniacal de una sal cúprica disuelve cobre cuando se la digiere á un calor suave con una lámina bien limpia de este metal en un frasco tapado; por cuyo medio se transforma en una solucion amoniacal incolora de óxido cuproso. La disolucion que se obtiene en estas circunstancias no se colora en vasos cerrados, pero en contacto con el aire absorbe oxígeno y se vuelve azul. Este cambio es tan repentino, que cuando se vierte el líquido desde algunos piés de altura, formando un chorrito delgado, en un vaso, se vuelve azul antes de llegar á él. Si se introduce una lámina de cobre en el líquido que se ha vuelto azul, y se tapa el vaso, el líquido se descolora al cabo de cierto tiempo, porque el óxido cúprico pasa al estado de óxido cuproso. Esta coloracion y descoloracion se puede repetir alternativamente hasta que se sature el amoniaco.

Cuando se funde el óxido cuproso con los flujos vítreos, forma un vidrio de color rojo de rubí; pero es difícil evitar el que se oxide

durante la fusion, en cuyo caso el vidrio toma un color verde. Se descubre la presencia del cobre en los flujos vítreos por medio del soplete, aun cuando el color no nos la indique, poniendo un poco de estaño en el momento en que se hallan fundidos, el cual reduce y el óxido cúprico hace pasar inmediatamente al estado de óxido cuproso; de suerte que el glóbulo aparece rojo despues de enfriado. Si la cantidad de cobre es pequeña el glóbulo es transparente, y en el caso contrario opaco. La presencia de los metales estraños suele oscurecer tanto el color que parece negro.

El óxido cuproso está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Cobre	88,78	2
Oxigeno	11,22	1

Peso atómico, = 891,390; fórmula, = CuO ó Cu

El hidrato amarillo contiene 1 átomo de agua para 4 de óxido,

= 4Cu + H ó Cu⁴H. Esta relacion no es de las mas comunes; sin embargo, la temperatura elevada que hay que emplear para espulsar el agua no permite se la considere como agua higroscópica. El óxido cuproso forma sales particulares con la mayor parte de los ácidos; pero por lo comun no se producen estas combinaciones sino cuando el óxido cuproso se halla en estado naciente.

2.º *Oxido cúprico.*

Se obtiene, bien sea quemando el cobre al aire libre ó bien descomponiendo el nitrato ó el carbonato cúprico por medio de la calcinacion. El que resulta por el primer medio es mas pesado y tiene una densidad de 6,4. Es negro como el carbon, y conserva este color aun cuando se le reduzca á polvo muy fino; espuesto á una temperatura elevada se funde, y en este caso su fractura es cristalina. Segun ha indicado Becquerel, se le obtiene cristalizado fundiendo en un crisol de plata 1 parte de óxido cúprico con 4 ó 6 de hidrato potásico; se enrojece la masa por algunos minutos y se la deja enfriar. Cuanto mayor es la lentitud con que se efectúa el enfriamiento, mayor es el volúmen de los cristales que se forman. El hidrato potásico se separa por medio del agua: una parte del óxido

cúprico queda bajo la forma de cristales tetraédricos muy lustrosos; la parte pulverulenta se separa por medio de la dilucion y suspension. Becquerel prescribe se haga uso en este caso del hidrato potásico purificado por medio del alcohol, porque, como la potasa contiene carbonato y sulfato potásicos, apenas formaria indicios de cristales. Hé aquí la teoría que da de la formacion de estos cristales: La potasa fundida disuelve el óxido cúprico abandonando una cantidad proporcional de agua; despues pasa insensiblemente al estado de sobreóxido, y el óxido disuelto se separa de nuevo. Sin embargo, es mas probable que el hidrato potásico fundido disuelva una cantidad de óxido cúprico, tanto mas considerable cuanto mayor sea la temperatura, y que el óxido cúprico cristalice por el enfriamiento, como cristalizaria en las mismas circunstancias en medio de cualquiera otro disolvente. Cuando la temperatura es muy elevada ó se prolonga por mucho tiempo la accion del calor, ocurre con frecuencia que en vez de óxido cúprico solo se obtienen cristales de óxido cuproso de color rojo de ladrillo.

Calentado al soplete sobre un carbon se funde fácilmente al fuego de oxidacion; pero al de reduccion detona débilmente dejando un botoncito metálico.

Si se vierte gota á gota una disolucion de cobre en otra fria de potasa cáustica, se forma un precipitado azul voluminoso que es *hidrato cúprico*: subsiste á la temperatura ordinaria de la atmósfera, pero se descompone á la que hierve el agua, aun en medio de este líquido, y queda óxido cúprico negro. Como el hidrato cúprico tiene un hermoso color azul se hace uso de él en la pintura; pero como se ennegrece con tanta facilidad al desecarle, su preparacion ofrece bastantes dificultades. Palmstedt ha observado que el mejor método de obtenerle consiste en verter una disolucion de potasa cáustica sobre el carbonato cúprico, tratado previamente por el agua hirviendo. El hidrato que se obtiene por este medio es granujiento, pesado y fácil de lavar. Añadiéndole cola ó clara de huevo, se conserva mejor despues de desecado. El líquido alcalino disuelve una porcion de óxido cúprico combinado con la cola, y la disolucion adquiere un hermoso color violado.

El óxido cúprico se disuelve fácilmente en los ácidos con produccion de calor. La potasa y sosa cáusticas no disuelven el óxido

cúprico por la vía húmeda; por el contrario, cuando se le calienta hasta el rojo con estos álcalis ó con las tierras alcalinas, forma con ellas una combinacion de color verde ó azul. Si el álcali cáustico contiene materias orgánicas, la disolucion que se produce tiene un color azul ó purpúreo, y disuelve tanta mas cantidad cuanto mayor es la de las sustancias orgánicas que existen en él. Probablemente á esto es á lo que es preciso atribuir la opinion de algunos quimicos, segun la cual, una pequeña cantidad de óxido se disolveria en un grande exceso de álcali cáustico. Las combinaciones que forma con los álcalis se descomponen por el agua, la cual disuelve únicamente el álcali y deja todo el óxido cúprico. El hidrato cúprico es un poco soluble en los carbonatos, y sobre todo en los bicarbonatos potásico y sódico. El mejor medio para separar el óxido consiste en evaporar la disolucion hasta sequedad, y calcinar el residuo salino en un crisol de platino. Cuando se disuelve despues el álcali en agua, se ve que una parte del óxido adhiere tan fuertemente al platino, que no se le puede separar sino disolviéndole por medio de un ácido. El amoniaco cáustico disuelve tambien las sales cúpricas y toma un hermoso color azul oscuro. Cuando se vierte amoniaco sobre el óxido cúprico puro y se tapa inmediatamente el vaso que contiene la mezcla, el álcali disuelve poco ó nada del óxido y apenas se colora; pero cuando se añade al liquido una sola gota de la disolucion de una sal amónica, tal como el carbonato, y se agita la mezcla, el liquido toma al momento un hermoso color azul, que algunas veces es tan oscuro que parece opaco. Esta experiencia parece demuestra que lo que se ha mirado comunmente como una disolucion de óxido cúprico en el amoniaco no es en realidad sino la disolucion de subsales dobles. Si se añade potasa cáustica en bastante cantidad á una disolucion de esta naturaleza, precipita hidrato cúprico azul y granujiento, y el liquido se descolora. Sucede con frecuencia, que el precipitado no se forma hasta pasado algun tiempo. El liquido diáfano que queda contiene tan poco cobre, que el gas sulfido hidrico no produce precipitado alguno, pero le dá un color amarillo pardusco. El efecto que produce la potasa cáustica parece ser debido en parte á que se combina con el ácido contenido en la disolucion amónica, lo que hace perder al amoniaco su facultad disolvente. Sin embargo, la

accion de la potasa no parece se limita á apoderarse del ácido, porque si esto fuese así, bastaria una débil cantidad de este álcali para efectuar la precipitacion, siendo así que se necesita tanto mas cuánto mayor es la cantidad de amoniaco existente en el líquido.

El óxido cúprico se disuelve por la fusion en los flujos vítreos y produce un vidrio de color verde, y en ciertas circunstancias azul. El color azul que se ha observado en los cuadros del tiempo de los Romanos, era un vidrio azul reducido á polvo grosero, cuyo color era debido al óxido cúprico. Este óxido es tan soluble en los aceites que cuando se les conserva en vasijas de cobre se vuelven verdes. Utilízase en algunos casos esta propiedad para descubrir en los aguardientes la presencia del cobre, el cual no siempre es fácil de reconocer cuando existe en pequeña cantidad. Para esto se sumerge un pedazo de manteca de vacas en una porcion del aguardiente sospechoso; si contiene cobre, adquiere pasadas 24 ó 48 horas un color verdoso, el cual es debido al óxido cúprico que absorbe.

El óxido cúprico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cobre.	79,83	1
Oxígeno	20,17	1

Peso atómico, =495,695; fórmula, =CuO ó Cu.

El hidrato de óxido cúprico contiene 18,49 por ciento de agua, y está compuesto de 1 átomo de óxido y otro de agua, =CuH; su peso atómico es=608,17. El óxido cúprico forma sales con todos los ácidos; de las cuales algunas en estado anhidro son incoloras, al paso que cuando están hidratadas son verdes ó azules. En muchos casos se hace uso del óxido cúprico como reactivo, especialmente en las análisis de los cuerpos orgánicos, para quemar el hidrógeno.

5.º *Sobreóxido de cobre.*

Este óxido ha sido descubierto por Thénard. Se obtiene vertiendo á la temperatura de cero, sobreóxido hídrico que contenga á lo mas una cantidad de oxígeno igual á ocho veces el volumen del líquido, pero que no hay inconveniente en que esté mas diluido, sobre hidratocúprico, en estado gelatinoso, y no granujiento, antes de que

principie á ennegrecerse, y se mezclan ambos cuerpos con cuidado: el hidrato toma primero un color verdoso, y despues que se ha convertido totalmente en sobreóxido, pardo amarillento oscuro. Es preciso que el sobreóxido hidrico se halle en esceso, pero cuando el cobre se ha sobreoxidado, principia á desprenderse oxígeno; efecto que es preciso impedir inmediatamente vertiendo agua en el líquido; pues de lo contrario llegaría á descomponerse totalmente el sobreóxido de cobre. Se lava el producto, se le exprime entre dos hojas de papel y se le deseca en el vacío sobre el ácido sulfúrico. Cuando está húmedo se descompone al poco tiempo; la descomposicion es mas rápida cuando se añade potasa cáustica. Se le puede conservar cuando está privado de agua; pero se descompone á una temperatura inferior á la del agua hirviendo. Cuando se le echa sobre las ascuas produce una ligera detonacion y el metal se reduce. Es insoluble en el agua, y no ejerce accion sobre la tintura de tornasol. Los ácidos le descomponen: se forman sales cúpricas y sobreóxido hidrico. Dedúcese de esto que este sobreóxido contiene agua combinada, al menos antes de la desecacion.

El sobreóxido de cobre está formado, segun Thénard, de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cobre.	66,432.	1
Oxígeno	33,568.	2

Peso atómico, = 595,695; fórmula, = CuO^2 ó $\ddot{\text{C}}\text{u}$.

Segun esto, las cantidades de oxígeno contenidas en los tres óxidos son entre si como los números 1, 2 y 4.

Nitruro de cobre.

Thénard hizo atravesar una corriente de gas amoniaco, por espacio de 12 á 16 horas, por un tubo de porcelana enrojido que contenía alambre de cobre arrollado y observó que el gas se descomponía en hidrógeno y nitrógeno, y que el cobre, sin haber experimentado cambio de peso, había perdido su color rojo y le había adquirido gris blanquecino con algunas manchas amarillas, conservando su aspecto metálico, y que se había vuelto tan quebradizo que se rompía por el menor choque, ofreciendo una fractura grueso-granosa. Para explicar este efecto se suponía que se formaba un nitruro, pero como

el metal no aumentaba de peso esta suposicion era inadmisibile. Como quiera que sea, el estado tan singular en que se halla el cobre en este caso merece un exámen mas rigoroso. A la verdad, no se creeria que fuese cobre puro si no se hubiese observado lo contrario, y todo nos conduce á creer que este metal se halla en este caso en un estado alotrópico particular. No se obtiene cuando se calcina el óxido cúprico en una atmósfera de amoniaco, siempre que no se prolongue la accion despues que se ha reducido todo el óxido.

Cuando se espone el óxido cúprico por algun tiempo á una temperatura de $+ 265^{\circ}$ en una atmósfera de amoniaco seco, se forma agua y gas nitrógeno: el óxido pasa primero á óxido cuproso y despues á nitruro de cobre. La mitad del amoniaco sirve para convertir el óxido cúprico en cuproso y la otra mitad para trasformar éste en nitruro de cobre. Sin embargo, por mucho que se prolongue la esperiencia no se consigue jamás trasformar todo el óxido en nitruro; cesa la produccion de agua y el producto no se altera en lo sucesivo. Se obtiene una mezcla ó una combinacion de nitruro de cobre con el óxido cúprico, cuyas proporciones varían segun el método que se haya seguido en su preparacion.

El producto que se obtiene, como acabamos de indicar, se presenta bajo la forma de un polvo pardo casi negro, con cierto viso verde de oliva, el cual por medio del bruñidor adquiere lustre y un matiz amarillento. Cuando se le calienta en un tubo de vidrio, se descompone á una temperaturá bastante inferior al calor rojo, con una débil esplosion y produccion de luz, hallándose al mismo tiempo proyèctada con violencia una porcion de la masa. El interior del tubo se encuentra tapizado de una mezcla de óxido cuproso y cobre metálico pulverulento.

Cuando se digiere este cuerpo á un calor suave en una mezcla de amoniaco cáustico y carbonato amónico, el óxido cúprico se disuelve y da al liquido un color azul oscuro, en tanto que el nitruro queda sin disolver. Este se presenta en este caso bajo la forma de un polvo verde oscuro, el cual toma, cuando se le comprime fuertemente con un objeto de acero pulimentado, un color amarillo de laton, y adquiere lustre metálico; detona con mas fuerza y á una temperatura inferior que el que precede; sin embargo, no rompe el tubo; este se cubre en su interior de cobre metálico pulverulento. Se disuelve con lentitud en el ácido

clorohídrico y se forma cloruro cuproso y cloruro amónico. Según la análisis de Schrötter está formado de :

<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cobre 93,06	6
Nitrógeno 6,94	2
Peso atómico, = 2551,21; fórmula, = Cu^3N .	

Se debería examinar si es posible obtener la combinación exenta de óxido, haciendo uso para prepararle del óxido cuproso. Esta combinación exige un estudio mas detenido.

SULFUROS DE COBRE.

El azufre se combina con el cobre en varias proporciones.

1.º *Sulfuro cuproso.*

Cuando se funden juntamente azufre y cobre, ó cuando se introduce una lámina delgada de cobre en el vapor de azufre, el metal se inflama y se forma este compuesto con producción de calor y de luz. El sulfuro cuproso tiene un color gris de plomo que tira á negro y lustre metálico; por lo comun su aspecto es cristalino y se funde con mas facilidad que el cobre. Se le suele preparar en grande para fabricar el vitriolo de cobre. Para esto se calientan láminas de este metal en un horno particular, hasta tanto que aparezcan ligeramente candentes, se echa azufre en cantidad suficiente y se cierran todas las aberturas. Después de enfriado el horno, se encuentra el sulfuro de cobre (cuando se le separa del cobre que todavía no se ha sulfurado) cristalizado en diferentes puntos en octaedros regulares. Existe en el reino mineral y se le da el nombre alemán de *Kupferglanz*; algunas veces se halla cristalizado, pero bajo otra forma, derivada del prisma recto cuadrilátero. Según esto, es un compuesto dimorfo.

El cobre que se obtiene reduciendo el óxido cúprico por el gas hidrógeno á una temperatura inferior á el calor rojo, tiene una afinidad extraordinaria para el azufre; triturándole con flor de azufre en la cantidad exactamente necesaria se combina con una produc-

cion de calor tal, que algunas veces la masa aparece candente.—El peso específico del sulfuro cuproso es 5,79. Está constituido de :

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Cobre.	79,73.	2
Azufre	20,27.	1

Peso atómico, = 992,555; fórmula, = CuS ó Cu_2 .

He dicho que esta combinacion se encuentra en el reino mineral, tanto en estado de pureza, en cuyo caso se la conoce con el nombre de *cobre gris*, como unido al sulfuro férrico formando lo que llamamos *pirita de cobre*, en la cual existen los dos sulfuros en muchas proporciones definidas. Las variedades que tienen el color amarillo oscuro (cobre abigarrado) son las que mas abundan en cobre. Volveré á ocuparme de su composicion atómica al tratar de los sulfuros de hierro. El reino mineral nos ofrece ademas el sulfuro cuproso combinado con los sulfuros de antimonio, de plata y de bismuto; en estos compuestos el azufre se halla casi siempre distribuido igualmente entre el cobre y el otro metal.

El sulfuro cuproso es una sulfobase energética. No se descompone cuando se le calienta hasta el rojo en una atmósfera de gas hidrógeno. Segun las esperiencias de Berthier, se puede estraer el metal fundiéndole con carbonato potásico y carbon; pero sin la adiccion de este cuerpo no se descompone. Por el contrario, la pirita no dá cobre aun cuando se la añada carbon.

2.º *Sulfuro cúprico.*

Se obtiene precipitando la disolucion de una sal cúprica por el gas sulfido hidrico. El precipitado en un principio es pardusco, y luego se vuelve negro. Despues de desecado tiene un color verdoso y enrojece el papel de tornasol humedecido, cuando se le deja en contacto con él; sin embargo carece de sabor ácido. Segun esto, el sulfuro cúprico no posee en tan alto grado como el platínico la propiedad de acidificarse por la desecacion. Espuesto á la accion del calor produce un poco de humedad, ácido sulfuroso, azufre y sulfuro cuproso. Es insoluble en los álcalis cáusticos, y por la via húmeda no se disuelve en el sulfuro de potasio ni en el sulfhidrato amónico. Pero cuando se funde persulfuro de potasio ó de sodio con

cobre, se obtiene una combinacion de sulfuro cúprico y sulfuro alcalino; el agua disuelve este último, así como tambien el exceso de persulfuro, y deja el sulfuro cúprico en cristales muy pequeños de color azul y brillantes.

Este sulfuro es tambien una sulfobase. Está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cobre.	66,296.	1
Azufre	33,704.	1

Peso atómico, =596,86; fórmula, =CuS ó $\overset{1}{\text{Cu}}$.

Si se mezcla el bisulfuro, el trisulfuro, el cuadrif sulfuro ó el persulfuro de potasio con una sal cúprica, se forma un precipitado de color pardo hepático, que se puede lavar con agua hirviendo sin que se altere, y se vuelve negro por la desecacion. Este compuesto, mientras está húmedo, se disuelve en los carbonatos alcalinos y comunica á el líquido un color pardo amarillento. Su composicion varía segun la cantidad de azufre que contiene el sulfuro de que se ha hecho uso; de modo que el cobre puede combinarse con 2, 3 y 5 átomos mas de azufre, sin que esta diferencia influya sensiblemente en las propiedades exteriores del compuesto.

Fosfuro de cobre.

El cobre se une fácilmente á el fósforo. La combinacion tiene un color gris claro, y lustre metálico; es dura, quebradiza y mas fusible que el cobre, y se descompone fácilmente por la tostacion. Si se echa fósforo sobre virutas de cobre enrojecidas, la mezcla se funde al poco tiempo y se trasforma en una masa quebradiza de color gris claro que contiene un quinto de su peso de fósforo; si en seguida se espone esta masa á un calor sostenido debajo de una capa de vidrio fundido, se desprenden las cinco sextas partes del fósforo que habian sido absorbidas por el cobre, y queda un compuesto que no se puede de struir por solo la acción del calor: este compuesto contiene 7,7 por ciento de fósforo. Cuando se calientan suavemente el óxido, el sulfuro ó cloruro cúpricos en el gas fosfuro hidrico, se obtiene agua ó sulfido hidrico ó bien ácido clorohidrico y ademas un fosfuro de cobre que está compuesto en cien partes de 75,16 de cobre y 24,84 de fósforo, ó de 3 átomos de cobre y 2 de fósforo,

$=\text{Cu}^3\text{P}^2$, el cual oxidándose, se transforma en fosfato sesquicúprico. Calentando en el mismo gas el óxido, el sulfuro ó el cloruro cuprosos, se forma otro fosfuro que contiene la mitad de fósforo que el anterior, y por consecuencia está compuesto de 85,82 partes de cobre y 14,18 de fósforo, ó de 3 átomos dobles de cobre y 1 equivalente de fósforo, $=\text{Cu}^3\text{P}$.

Cuando se hace pasar una corriente de fosfuro hídrico por la disolución de una sal cúprica, tal como el sulfato, se forma lentamente y con dificultad un precipitado negro que es un fosfuro de cobre, que tiene la misma composición que el fosfuro obtenido por la vía seca, Cu^3P , pero que posee propiedades diferentes. Cuando se le calienta suavemente, cambia de color; de negro que era pasa á el color rojo de cobre y adquiere el aspecto del cobre puro. Si se le calienta al soplete, no se vuelve gris, ni comunica á la llama el color fosfórico, como se observa con el fosfuro obtenido por la vía seca. Es insoluble en el ácido clorohídrico, pero los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados le disuelven en caliente. Estas diferencias nos indican que existe bajo dos estados isoméricos.

H. Rose ha obtenido una combinación, que contiene mas fósforo que la anterior, calentando el fosfato cúprico neutro á la llama de una lámpara de alcohol, en medio de una atmósfera de gas hidrógeno hasta que deje de producirse agua. La masa se vuelve primero amarilla y después negruzca y cristalina. Esta combinación contiene 2 átomos de cobre y 1 equivalente de fósforo, $=\text{Cu}^2\text{P}$. Una corta cantidad de fósforo da tanta dureza á el cobre, que se le puede afilar lo suficiente para preparar instrumentos cortantes (1).

El *carbón* se une también á el cobre. Combinado con una corta cantidad de carbón se vuelve quebradizo y pierde las propiedades que le hacen tan á propósito para los diferentes usos á que se le destina; pero se quema fácilmente el carbón cuando se le somete á la fusión.

No se conoce ninguna combinación de cobre é *hidrógeno*.

El cobre se une al *silicio* cuando se reducen simultáneamente ambos cuerpos.

(1) He visto un cortaplumas de fosfuro de cobre, hecho por Helwig y Hjelm; tenía el color del cobre, pero se ennegrecía poco á poco en contacto con el aire.

Aleaciones de cobre.

Entre las aleaciones de cobre hay algunas que son de la mayor importancia por el uso que se hace de ellas en la economía doméstica y en las artes.

Las combinaciones de este metal con los radicales de los álcalis y de las tierras nos son todavía desconocidas.

El cobre se une al *selenio* con producción de un fenómeno luminoso semejante al que se nota cuando se combina con el azufre, y el compuesto que se produce se funde á una temperatura inferior al calor rojo. Esta combinación tiene un color gris oscuro de acero; la fractura es compacta, y por su aspecto se asemeja al sulfuro cuproso. Sometido á la tostacion se descompone con dificultad; primero se desprende mucho selenio, despues se altera lentamente y deja, aun despues de una larga calcinacion, una masa metálica que carece de máleabilidad, la cual tiene un color gris oscuro en la fractura. El seleniuro de cobre existe en la naturaleza; se le ha hallado en la mina de cobre de Skrickerum en Smalandia y en Hartz. Cuando se precipita una sal cúprica por el gas selenido hidrico, se forma un compuesto que contiene doble cantidad de selenio que el seleniuro anterior. Es negro y por la desecacion se vuelve gris: cuando se le raya, la señal que queda tiene el aspecto metálico y el color indicado. Sometido á la destilacion abandona la mitad del selenio y queda el seleniuro anterior.

El cobre se combina con el *arsenico*, pero la mayor parte de este metal se volatiliza. Ohtiénese esta aleacion échando arsenico sobre el cobre enrojecido, ó bien calentando una mezcla de ácido arsenioso, de carbon en polvo y virutas de cobre debajo de una capa de vidrio. El arseniuro que resulta es blanco y quebradizo y se empaña en contacto con el aire. Cuando se le calina por mucho tiempo al aire libre, se volatiliza la mayor parte del arsenico y el cobre resulta mas máleable; sin embargo el residuo conserva todavía un color amarillento.

Partes iguales de cobre y *plata* forman una aleacion amarilla semejante al laton; la cual, cuando se la anade un dos por ciento de arsenico, toma un color blanco argentino sin perder su ductilidad; al paso que un cinco por ciento la hace quebradiza.

El cobre forma con el *molibdeno* una aleacion de color rojo claro, que es algo dúctil cuando no predomina el último de estos metales.

La combinacion que produce con el *tungsteno* se presenta bajo la forma de una masa porosa de color pardo oscuro, la cual es poco maleable.

Hasta el dia no se ha podido alear el cobre con el *titano*.

El cobre y el *antimonio* se unen fácilmente por medio de la fusion; el compuesto es rojo pálido, cuando el último de estos metales se halla en corta cantidad. Partes iguales de cobre y antimonio forman una masa quebradiza de color violado.

Al hablar del *oro*, del *platino* y de la *plata*, he descrito las aleaciones que forma el cobre con estos metales.

Una parte de *iridio* y cuatro de cobre producen una aleacion maleable de color rojo pálido. La adicion de $\frac{1}{8}$ de zinc la da un aspecto semejante al de la plata y la hace susceptible de un hermoso pulimento.

El cobre se une fácilmente al *mercurio*. Para obtener la amalgama de cobre se precipita una disolucion de este metal por el zinc y se lava bien el precipitado, ó bien se reduce el óxido cúprico por el gas hidrógeno, y se vierten algunas gotas de nitrato mercurioso sobre el metal reducido; en seguida se le tritura con tres veces y media su peso de mercurio y se calienta la mezcla en un crisol: la amalgama que resulta tiene un color amarillo claro. Runge ha descubierto un fenómeno de amalgamacion muy singular: Se echa agua sobre el mercurio colocado en un vaso, se vierten algunas gotas de ácido nítrico, de modo que el metal no pueda ser atacado, se añade un fragmento de sulfato cúprico del tamaño de un grano de trigo, y se introduce en el líquido un alambre de hierro hasta que toque en el mercurio. Tan luego como el hierro se halla en contacto con el mercurio, el fragmento de sulfato cúprico entra en movimiento y se agita en la superficie del mercurio hasta que desaparece. Si se saca el alambre, el movimiento cesa inmediatamente y se reproduce cuando se restablece el contacto entre el hierro y el mercurio. En virtud de la corriente eléctrica que se establece entre el hierro y el mercurio, la sal cúprica que se halla en contacto con este último metal se reduce y el cobre se amalgama: la sal cambia de lugar y se dirige sobre una capa de mercurio menos sa-

turada de cobre, á consecuencia de la repulsion que existe entre la amalgama que se produce y la que se ha formado ya, la cual por ser mas ligera se halla en la superficie. Este experimento no se puede ejecutar con ningun otro ácido que con el nítrico, del que es necesario emplear tan corta cantidad, que Runge considera como un medio apropiado para descubrir la presencia de pequeñas porciones de este ácido en un liquido.

Al tratar del zinc y del estaño me ocuparé de las aleaciones que forman estos metales con el cobre, las cuales constituyen el laton, bronce, metal de campanas y piezas de artilleria. Me limitaré ahora á hacer una reseña del *estañado* de los utensilios de cobre. Se frota bien con arena fina la superficie interior de la vasija, para que quede perfectamente limpia; en seguida se la frota con una disolucion concentrada de sal amoniaco y se la espolvorea con resina ó bien se hace uso de ambos medios á la vez; luego se la espone al fuego, de modo que adquiera en toda su superficie una temperatura igual y un poco superior á la del estaño fundido. La sal amoniaco sirve para disolver el óxido cuproso que se forma, y la resina para reducirle. Cuando se ha elevado lo suficiente la temperatura del metal se vierte en la pieza el estaño fundido, y se extiende sobre su superficie con un lienzo fuerte, hasta que toda ella quede cubierta de una capa ligera de este metal; en seguida se separa el exceso de estaño, bien sea vertiéndole con la misma vasija ó estrayéndole por medio del lienzo. Esta operacion es tan sencilla y tan importante el ejecutarla de vez en cuando con los utensilios de cocina, que de algun tiempo á esta parte la hacen los criados.

Los usos del cobre, tanto en la economía doméstica como en las artes, son bien conocidos. Sus óxidos y sales coloreadas se usan en la pintura, en la farmacia y en la medicina. Son astringentes y fortificantes; á alta dosis producen vómitos y si se aumenta todavia mas la cantidad, ejercen una accion tóxica sobre la economía animal, ocasionan cólicos, vómitos, diarrea, etc. Para combatir estos accidentes el mejor antidoto es el azúcar tomado en mucha cantidad. Segun las esperiencias de Orfila, la accion del azúcar es tan enérgica, que una dosis de cardenillo que mataria á un perro en el espacio de dos horas, no le causa ningun mal cuando se le da mezclado con mucha azúcar. Duval inyectó en el estómago de un perro dos onzas de cardenillo disuelto en vinagre y pasados algunos mi-

nutos le administró 4,35 onzas de jarabe simple, repitiendo dos veces la dosis del jarabe con el intervalo de media hora. Los síntomas de envenamiento que se manifestaron en un principio, cesaron, y el perro continuó sin novedad. Las preparaciones de cobre aplicadas al exterior obran como astringentes cuando se las emplea en corta cantidad, pero si esta se aumenta obran como irritantes y aun como corrosivas. En las oficinas de farmacia se hace uso del sulfato, del acetato y subacetato cúpricos, así como también del subsulfato cúprico-amónico.

10.º DEL BISMUTO.

(*Bismuthum.*)

El bismuto era ya conocido de los antiguos, quienes le confundían por lo común con el plomo y el estaño: Stahl y Dufay fueron los primeros que demostraron que era un metal particular, enteramente distinto de los demás. Se le halla casi siempre en estado nativo; y también nos le presenta la naturaleza, aunque rara vez, combinado con el azufre, con el telurio y con el oxígeno.

Se estrae este metal, especialmente en Sajonia, de los minerales de bismuto nativo, por medio de una simple licuación. Se quebranta el mineral, se le introduce en tubos de arcilla inclinados y colocados en las paredes de un horno particular, y se le calienta hasta el rojo; á medida que el bismuto se funde, corre y va á parar á unos cazos de hierro (1). El bismuto que se obtiene por este medio se le introduce en el comercio y tiene un precio poco elevado comparativamente á lo escaso que es en la naturaleza. Sin embargo en este estado no es puro, porque contiene hierro, arsénico y quizá también otros metales. Para purificarle se le disuelve en el ácido nítrico, se mezcla la disolución diáfana con agua, que precipita el bismuto

(1) Cuando en 1770 se trató de explorar las minas de Gregersklack, cerca de Bisberg en la provincia de Dalarnia, y se aplicó fuego á la roca á fin de que estallase, salió una cantidad considerable de bismuto fundido. Después se ha buscado este metal en el mismo punto, y solo se han encontrado algunos fragmentos.

y retiene los demas metales , se deseca el precipitado, se le mezcla con un poco de flujo negro y se le reduce á un calor suave en un crisol, en cuyo fondo se reune el metal formando un boton. Chaudet propone el método siguiente : Se funde el bismuto del comercio en una copela semejante á las que se usan para la copelacion de la plata, por cuyo medio el metal se oxida y es absorbido por la copela. En seguida se mezcla la masa de la copela con dos partes de flujo negro, se calienta el todo y el bismuto se reduce. Repitiendo esta operacion se obtiene el bismuto bastante puro.

El bismuto es de color blanco algo rojizo, muy lustroso, de textura hojoso-cristalina, quebradizo y fácil de reducir á polvo; sin embargo se asegura que cuando está perfectamente puro es algo flexible. Una barra de bismuto de $\frac{1}{10}$ de pulgada de diámetro, sostiene, segun Muschenbroeck, un peso de 43,469 libras. Este metal tiene mucha tendencia á cristalizar. Basta fundir media ó una libra de bismuto, dejarle enfriar hasta que se solidifique su superficie y verter la parte líquida, para que la pared del crisol quede tapizada de hermosos cristales cúbicos ó de cristalizaciones escaliformes y piramidales, que se asemejan perfectamente á las de la sal comun (1).

(1) : Las materias estrañas que contiene el bismuto del comercio se oponen á que cristalice; importa sobre todo privarle del arsénico. Hé aquí por qué Quesneville propone el método siguiente para obtenerle en hermosos y grandes cristales: Se funde el bismuto con una corta cantidad de nitro, y se le mantiene en este estado por bastantes horas á una temperatura tal que el nitro deje desprender lentamente gas oxígeno. Cuando se saca una corta porcion del metal, y despues de agitarla, se observa que toma en la superficie un color verde ó amarillo de oro, la fusion se ha prolongado lo suficiente; pero si se vuelve roja, violada ó azul, es necesario continuar la operacion. En seguida se vierte el metal en un crisol calentado de antemano, y se le tapa con una plancha delgada de hierro colado, sobre la que se ponen algunas ascuas, para impedir que el bismuto se solidifique demasiado pronto en la superficie. Cuando una parte considerable del metal se ha solidificado, se hace un agujero por medio de un ascua en un extremo de la superficie, y se decanta la porcion que todavia se halla líquida. En el crisol se encuentran cristales sumamente hermosos, que tienen comunmente unas 14 líneas de largo y reflejan con viveza los colores del arco iris.

La forma primitiva del bismuto, así como la de la mayor parte de los metales, es el octaedro regular. Su calorífico específico, según Regnault, es $=0,03084$, y según Dulong y Petit, $=0,0288$. Su peso específico es de $9,83$; pero si se le bate con precaución puede llegar á tener el de $9,8827$. Según las esperiencias de Scheerer y Marchand el peso específico del bismuto puro es de $9,799$, y el del comercio, de $9,783$. Estos químicos han demostrado que el bismuto pierde parte de su densidad comprimiéndole fuertemente; aseguran que un fragmento de bismuto puro adquiere, por una presión de 1086 quintales y cerca de 3 arrobas, una densidad $=9,779$; por la de 1630 quintales y 14 libras $=9,655$; y por la de 2173 quintales, una arroba y veinte y dos libras $=9,556$. Este fenómeno anormal debe atribuirse probablemente á que cambia el estado de agregación en el interior de la masa, por efecto de la presión, estendiéndose en el sentido trasversal opuesto, ó en mayor proporción en el sentido de la latitud. Es más fusible que el plomo; según Creighton, se funde á $+246^{\circ}$. Cuando se halla en estado líquido puede permanecer sin solidificarse hasta $+242\frac{1}{4}$ grados. Según Rudberg, se solidifica á $+264^{\circ}$. Estas diferencias dependen indudablemente de que los tubos termométricos no estaban bien calibrados ó la escala era poco exacta. El bismuto tiene la propiedad, del mismo modo que el agua, de dilatarse considerablemente al tiempo de solidificarse; de suerte que la masa interior todavía líquida, pero á punto de congelarse, agujerea la costra exterior que ya se ha solidificado y sale en parte para tomar la misma forma. Marx explica este fenómeno admitiendo que el bismuto tiene su mayor densidad á uno ó algunos grados más del punto de cristalización, y que se dilata de nuevo por el enfriamiento á una temperatura inferior á esta. Hé aquí la razón de que este metal rompa los vasos en los que se congela como lo hace el agua al solidificarse. En la esperiencia que ha hecho este químico para determinar la cantidad de bismuto eliminado al tiempo de la solidificación, creé haber hallado que es de $\frac{1}{53}$. Cuando se espone el bismuto á una temperatura elevada, se volatiliza y se le puede destilar en vasos cerrados; en cuyo caso se condensa bajo la forma de laminitas.

Según de Bonsdorff, el bismuto permanece intacto en el aire seco ó húmedo, que contenga ácido carbónico ó se halle privado de él; pero se altera muy pronto en el que existe un poco de gas

sulfido hídrico. Cuando se le deja por bastante tiempo en contacto con agua exenta de ácido carbónico, se forman primero unos copos de hidrato, y después se depositan en diversos puntos de la superficie unos cristaliticos de color amarillo bajo; más esto exige mucho tiempo. Si el ácido carbónico llega á tener acceso, se forman á la vez unas laminitas de carbonato bismútico. Pasados algunos meses la superficie del metal toma un color azul violado, y por último azul. Este cambio de color es todavía mas rápido si se opera en vasos cerrados, y si el agua contiene aire. Al cabo de un año, la porción azul toma un color gris pardusco, y se notan indicios de cristalización. De Bonsdorff cree que se forma en este caso óxido bismutoso. Andrews ha demostrado que cuando se echa un fragmento de bismuto en el ácido nítrico de la densidad de 1,4, y en el momento que principia á disolverse con violencia, se le toca con una lámina de platino, se interrumpe la acción y no se restablece hasta que se saca el platino; pero el bismuto se cubre entonces de una película negra. El contacto del platino parece modifica el estado electroquímico del bismuto; la afinidad del metal para el oxígeno disminuye por esta causa de tal modo, que solo se forma óxido bismutoso ó el nitrato de esta base. El ácido sulfuroso reduce el óxido de bismuto de sus disoluciones á la temperatura de la ebullición.

El peso atómico del bismuto es de 1330,377, y se representa por el signo Bi. Por lo regular entra por 2 átomos en las combinaciones que forma con otros cuerpos: el átomo doble= Bi_2 , pesa 2660,754. En un principio se creyó que el peso atómico de este metal era=886,918, á causa de que se admitía que el óxido de bismuto estaba compuesto de 1 átomo de metal y otro de oxígeno; pero habiendo estudiado mejor las combinaciones que forma este cuerpo se ha visto que esta suposición no era exacta.

Se conocen tres grados de oxidación del bismuto, en los cuales se observa la misma serie que en los de antimonio, con el que tiene por lo demás mucha analogía.

1.º *Oxido bismutoso.*

Se forma en corta cantidad en la superficie del bismuto, cuando se espone por bastante tiempo este metal á una temperatura poco

superior á la que se funde; en cuyo caso se cubre de una película negra. Se produce tambien al rededor del polo negativo de un aparato hidroeléctrico sumamente débil, cuando se sumerge dicho polo en una disolucion de nitrato bismútico. Segun Vogel, se obtiene digiriendo el subnitrato bismútico en vasos cerrados, con un exceso de cloruro estannoso; en cuyo caso se forma un polvo negro, como el carbon, que se debe lavar con agua hirviendo y desecar en el vacío. Es susceptible de inflamarse, y se quema casi como la yesca, convirtiéndose en óxido bismútico. Se disuelve en caliente en el ácido clorohídrico. Puesto en contacto con el ácido nítrico se descompone en óxido que se disuelve, y en bismuto metálico que queda bajo la forma de un polvo gris. El óxido bismutoso preparado por este último medio, contiene siempre un poco de estaño; del que no se le puede privar.

2.º *Óxido bismútico.*

Se obtiene por la vía seca calentando el bismuto á el calor rojo blanco; en cuyo caso se quema con una llama azul, casi imperceptible, se reduce al estado de gas y se oxida; el óxido bismútico así formado se esparce en el aire del mismo modo que un producto sublimado. El bismuto no se oxida á ninguna temperatura por el vapor acuoso. El medio mejor para preparar este óxido consiste en disolver el metal en el ácido nítrico, en precipitar la disolucion por el agua y en calcinar despues el producto. El óxido que se obtiene por este método tiene un color amarillo de paja, y cuando se le espone á un calor fuerte, se funde y forma un vidrio opaco, de color pardo oscuro ó negro; el cual pierde parte de su opacidad por el enfriamiento y termina por volverse amarillo; cuando se le funde con la sílice, la alumina ó los óxidos metálicos, los disuelve fácilmente. El peso específico del óxido fundido es de 8,211. El que se obtiene precipitando el nitrato por el agua, retiene algo de ácido nítrico, del que se le puede privar por medio de la potasa ó sosa cáusticas, en cuyo caso se convierte en hidrato puro. Si el bismuto de que se ha hecho uso para preparar la sal contiene arsénico, como sucede algunas veces, se puede, segun Wittstein, separar el arsénico del hidrato, hirviendo este con un álcali cáustico. Es insoluble en un exceso de potasa cáustica; y se disuelve, aunque en corta cantidad, en el carbonato amónico.

El óxido bismútico, segun Lagerhjelm, está compuesto de:

En cien partes.

En átomos.

Bismuto	89,87.	,	$\frac{2}{3}$
Oxigeno	10,13.	

Peso atómico, =2960,754; fórmula, =BiO³ ó Bi. Es una base débil, que á la verdad forma sales neutras; pero por lo general estas se descomponen fácilmente por el agua, y resulta un ácido libre que se disuelve, y una sal básica que se precipita.

3.º *Acido bismútico.*

Bucholz y Brandes, habian ya descubierto que el bismuto forma un grado mayor de oxidacion que el anterior: observaron tambien que uno de los óxidos producidos, tratado por el ácido clorohídrico, ocasionaba un desprendimiento de cloro; pero no dedujeron nada de esta observacion. Aug. Stromeyer, trató de estudiar detenidamente esto mismo é hizo muchos ensayos con objeto de combinar el óxido bismútico con una proporcion mayor de oxígeno. Con el sobreóxido hídrico no obtuvo ningun resultado, porque el óxido bismútico le destruye catalípticamente sin combinarse con mayor proporcion de oxígeno. Pero por otra parte demostró que hirviendo el óxido bismútico calcinado y bien dividido con clorito sódico, toma primero un color oscuro y por último le adquiere pardo negruzco. Esta esperiencia no corresponde tan bien cuando se hace uso del óxido hidratado, porque la combinacion del óxido con el agua es bastante fuerte para impedir la union con el oxígeno. Sin embargo, el óxido negro obtenido por este medio contenia todavia óxido sin descomponer, que dicho químico trató de separar por el ácido nítrico diluido en nueve veces su peso de agua. En seguida analizó este óxido despues de haberle lavado y desecado, y halló que 95,18 partes de óxido bismútico estaban combinadas con 4,82 de oxígeno. Esta relacion le hizo ver que en el óxido mas elevado, el metal se halla unido á vez y media mas oxígeno que en el ordinario, y le condujo á adoptar nuevamente el peso atómico= 886,918, que se habia desechado. Jacquelin, que examinó en 1837 este óxido, demostró que contiene algo de potasa, y que por consiguiente, los números hallados por Stromeyer debian ser inexac-

tos; finalmente, Arppe probó, en 1841, que en este óxido existe también cloro ó ácido cloroso. Las investigaciones hechas por Arppe acerca de los grados superiores de oxidación del bismuto, han contribuido á ilustrarnos respecto á esta materia.

Segun las esperiencias de Arppe, el ácido bismútico se obtiene del modo siguiente: Se vierte gota á gota una solución de nitrato bismútico en otra de potasa cáustica, por cuyo medio se precipita el hidrato de óxido bismútico muy dividido. Cuando se ha depositado completamente este óxido, se le hierva con el líquido en que se ha precipitado que debe estar alcalino; en seguida se le lava bien y se mezcla, estando todavía húmedo, con una solución caliente y concentrada de hidrato potásico; con objeto de que se depositen los cristales por el enfriamiento. Se hace llegar á esta mezcla caliente gas cloro, que es absorbido en el mismo instante con desprendimiento de calor. Si se ejecuta esta operación con rapidez, se obtiene en muy poco tiempo una masa de un hermoso color rojo de sangre; el líquido, después de aclarado, presenta también un color rojo. Después se lava la masa obtenida á fin de privarla de las aguas madres; pero por este medio es imposible separar todo el álcali, en razón á que aun cuando se le siga lavando por espacio de una semana, el líquido que pasa es alcalino: además esta masa contiene también ácido cloroso. Cuando se le digiere á un calor suave con ácido nítrico diluido, se desprende el ácido cloroso, y la potasa se combina con el ácido nítrico y queda por residuo un cuerpo de color rojo oscuro formado de óxido de bismuto y ácido bismútico. Si se le digiere, después de lavado, con ácido nítrico de una concentración suficiente para que se disuelva el óxido de bismuto, se separa este y queda el ácido bismútico; el cual después de lavado y desecado, constituye el ácido bismútico hidratado.

Se presenta bajo la forma de un polvo de color rojo claro; cuando se le calienta á una temperatura inferior á $+130^{\circ}$, pierde su agua y se vuelve pardo. Si se eleva la temperatura, se desprende oxígeno, y durante la descomposición cambia varias veces de color; cuyo fenómeno es debido á que se forman compuestos definidos de óxido y ácido bismúticos, que exigen sucesivamente una temperatura mayor para descomponerse. Queda en último resultado un óxido amarillo.

Cuando se trata el ácido bismútico hidratado por el ácido sulfú-

rico, se descompone, se desprende oxígeno y se produce sulfato bismúutico. El agua saturada de ácido sulfuroso no le ataca. El ácido nítrico diluido no le disuelve ni descompone; pero si se le deja por mucho tiempo en contacto con este ácido, se convierte en una modificación isomérica, en cuyo estado tiene un color amarillo. El ácido nítrico concentrado le descompone parcialmente; se desprende oxígeno y se forma nitrato bismúutico; sin embargo, cierta porción del ácido bismúutico pasa á la modificación amarilla y queda sin disolverse. Cuando se trata en caliente el ácido bismúutico hidratado por el ácido nítrico, se descompone en la totalidad y el compuesto que se forma se disuelve; sin embargo, esto se efectúa difícilmente. Si se trata por el ácido nítrico el ácido bismúutico pardo anhidro, se vuelve verde. Puesto en contacto con el ácido clorohídrico, se convierte en clorido de bismuto; con desprendimiento de cloro. Si se hace pasar una corriente de cloro por agua que tenga en suspensión el ácido bismúutico rojo hidratado, este se descompone también y queda un residuo insoluble que es clorido bismúutico básico. Se disuelve en corta cantidad en la potasa cáustica, y la disolución tiene un color rojo. Cuando se diluye esta disolución en agua, se precipita sobrebismutato potásico bajo la forma de copos de color de rosa bajo, sin que por este medio se separe completamente el ácido. Si se dejan estos copos en contacto con el líquido, se observa un desprendimiento paulatino de gas oxígeno y se transforma en bismutato bismúutico pardo: se acelera esta transformación calentando el líquido, ó hirviendo el ácido bismúutico con una lejía de potasa. Por lo demás, el ácido bismúutico se combina mucho mejor con la potasa, bien sea hirviendo el clorito potásico con un exceso de potasa y de óxido bismúutico, ó mezclando este último cuerpo con una lejía concentrada de potasa, y haciendo pasar por ella una corriente de gas cloro. La disolución tiene un color rojo tanto mas intenso cuanto mayor es la cantidad de ácido bismúutico que contiene. Cuando se la evapora deja una masa salina roja. Concentrando el líquido, y sobre todo durante el enfriamiento, se deposita una sal bajo la forma de copos blancos, la cual es soluble en el agua y contiene bismutato potásico, que se descompone con facilidad dando origen á bismutato bismúutico pardo. La sal incolora parece ser una combinación del ácido bismúutico amarillo, con la potasa. Se obtiene también una sal análoga

disuelta en el agua, fundiendo clorato potásico con hidrato de potasa, y añadiendo óxido bismútico por pequeñas porciones; este último se sobreoxida al momento y se disuelve. Tratando en seguida la masa salina por el agua, despues que se ha enfriado, resulta una disolucion incolora de bismutato potásico, y se separa un bismutato bismútico amarillo, del que nos ocuparemos mas adelante.

Segun Arppe, el ácido bismútico se compone de:

En cien partes. *En átomos.*

Bismuto	84,181	2
Oxigeno	15,819	5

Peso atómico, = 3160,754; fórmula, = BiO^5 ó Bi ,

El ácido hidratado rojo, contiene 3,42 por ciento de agua, y corresponde á la fórmula $\text{Bi}^2 \text{H}$.

Arppe prepara el ácido hidratado amarillo mezclando una solución acuosa muy diluida de ácido hipocloroso con un ligero exceso de hidrato potásico, y vertiendo gota á gota otra solución de nitrato bismútico. El ácido que se precipita tiene un color amarillo claro, pero se descompone con facilidad; razon por la que es preciso lavarle con agua fría, exprimírle y desecarle á la temperatura ordinaria sobre el ácido sulfúrico. El mismo químico ha hallado por la análisis, que está compuesto, en cien partes, de 82,71 de bismuto, 15,54 de óxido y 1,75 de agua, de lo que resulta la fórmula $\text{Bi}^2 \text{H}$. Segun dicho químico, cuando se trata por el ácido nítrico, el ácido que nos ocupa, pasa á la modificación roja, y da á el ácido nítrico un color rojo claro. Sin embargo, en este estado se descompone fácilmente, tanto que al poco tiempo se precipita un cuerpo verde ó verde pardusco, casi insoluble en el ácido nítrico.

Bismutato bismútico.

El ácido bismútico se une en varias proporciones á el óxido bismútico y produce compuestos de diversos colores.

1. Ya he dicho que cuando se prepara el ácido bismútico con el óxido, la potasa y el cloro, se obtiene una masa de color rojo de sangre, que lavándola con agua y dejándola en contacto por algun tiempo con el ácido nítrico á fin de destruir el clorito potá-

sico que contiene, toma un color rojo oscuro; la cual, segun la análisis de Arppe, está constituida de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Bismuto	81,835	8
Oxigeno	13,841	18
Agua	4,324	5

Fórmula, $\text{Bi Bi}^3 + 5\text{H}$. El compuesto verde que se obtiene tratando el ácido bismúutico anhidro por el ácido nítrico, tiene, segun Arppe, la misma composicion que acabamos de indicar; solo que es anhidro. Se produce tambien en otros casos; pero las circunstancias en que se forma se hallan tan mal determinadas, que no se le puede obtener con aquella seguridad que es de desear. Cuando Arppe fundió el óxido bismúutico con el clorito é hidrato potásicos, y disolvió despues la masa en agua, obtuvo en el fondo un cuerpo casi incristalizable é insoluble, que no ha descrito; en tanto que en el líquido se hallaba en suspension un polvo ligero de color amarillo. Despues que este polvo se hubo depositado, se le lavó y sometió á la análisis, y se halló que podia espresarse su composicion por la fórmula Bi Bi^3 ; pero el ácido se eneontró en este caso en la modificacion amarilla.

2. Cuando se mezcla el clorito potásico con el hidrato de potasa, y se vierte una solucion de nitrato bismúutico en tal cantidad que no pueda saturarse la potasa, ni descomponerse completamente el ácido cloroso, se obtiene un precipitado amarillo, que despues de bien lavado se le trata, estando todavia húmedo, con un líquido que se prepara saturando una disolucion acuosa de ácido hipocloroso por la potasa cáustica, la que se añade hasta que se manifiesta una reaccion débilmente alcalina, pero bien marcada. Se prolonga el contacto hasta que el compuesto bismúutico que se ha precipitado tome un color pardo semejante al del peróxido plumbico. Para asegurarnos de que todo el precipitado se ha convertido en este cuerpo pardo, conviene volverle á digerir con nueva porcion del mismo líquido, y lavarle en seguida muy bien con agua hirviendo, lo que se efectúa con bastante lentitud.

Este cuerpo, despues de desecado, se presenta bajo la forma de un polvo pardo oscuro, que se asemeja mucho por su aspecto á el ácido bismúutico anhidro; pero contiene agua químicamente

combinada, la cual se halla retenida con tal tenacidad, que segun las esperiencias de Arppe, exige para ser espulsada que el compuesto pulverulento sea espuesto por bastantes horas á una corriente de aire seco á $+ 150^{\circ}$, por cuyo medio no pierde la menor porcion de oxigeno. Respecto á sus propiedades, se distingue del ácido bismútico en que no se colora de verde por el ácido nítrico, el cual le ataca con suma dificultad, y en que añadiendo á esta mezcla algunas gotas de una solucion de nitrato argéntico, se produce una viva efervescencia, y el líquido toma un color pardo: se le descolora por medio del amoniaco, ó por la dilucion, el calor y la evaporacion en el vacío. Si se trata el compuesto pardo por el ácido nítrico, este separa el óxido bismútico y le disuelve, y deja el ácido bismútico de color amarillo. Quando se le digiere por bastante tiempo con ácido nítrico diluido, se obtiene primero el ácido bismútico amarillo, el cual se convierte insensiblemente en bismutato bismútico verde. Se disuelve fácilmente en los ácidos sulfúrico y clorohídrico.

Fremy obtuvo tambien el mismo compuesto y le preparó del modo siguiente: Se mezcla el óxido bismútico con sosa cáustica anhidra, y se calienta la materia en contacto con el aire; por cuyo medio el óxido se sobreoxida y se disuelve en el álcali. En seguida se trata la masa salina por una disolucion de hidrato sódico y se hierve el todo, en cuyo caso el óxido pardo se separa; se le lava perfectamente con agua, se le trata por el ácido nítrico á fin de privarle de la sosa, y por último se le vuelve á lavar bien y deseca. Segun lo que hemos dicho anteriormente, se produce en este caso bismutato potásico; el cual, quando se le hierve con la lejía de sosa, pierde una parte del oxigeno del ácido bismútico, y se convierte en el compuesto de óxido y ácido bismúticos que nos ocupa. Fremy esplica la teoría de otro modo: considera el cuerpo pardo como *ácido bismútico*, y cree que quando se hierve este con la lejía de sosa pierde la propiedad de permanecer unido con el agua químicamente combinada; por la misma razon debería perder tambien la facultad de combinarse con el álcali.

Segun las análisis respectivas de Arppe y de Fremy, el óxido pardo oscuro anhidro está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Bismuto	86,931	2 ó 4
Oxígeno	13,069	4 ú 8

Las esperiencias de Arppe demuestran que se descompone por el ácido nítrico en óxido y en ácido. Segun esto, no se le puede considerar como un grado particular de oxidacion: se compone como la combinacion correspondiente de antimonio, de 1 átomo de óxido y otro de ácido, ó de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Oxido bismúutico.	48,376	1
Acido bismúutico.	51,624	1

Peso atómico, = 6121,518; fórmula, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}$.

Cuando se hierve el ácido bismúutico hidratado amarillo, obtenido segun el método que dejamos espuesto, con el liquido alcalino de donde se ha precipitado, se descompone y toma por último un color pardo de hígado, enteramente semejante á el del óxido mangano-mangánico. Se puede separar fácilmente por las lociones el álcali, el ácido hipocloroso y el ácido nítrico que existen en él; pero retiene con tenacidad una parte del agua. Se disuelve completamente en el ácido nítrico, con el auxilio del calor. Es tambien soluble en los ácidos sulfúrico y clorohídrico. Cuando se le hierve con un clorito alcalino, que contenga un exceso de álcali, se convierte en el compuesto precedente. Segun Arppe, está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Bismuto	88,375	8
Oxígeno	11,625	14

Lo que corresponde á 3 átomos de óxido y 1 de ácido bismúutico, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Bi}}^3\text{Bi}$.

Ademas Arppe ha descrito y analizado algunas otras combinaciones intermedias entre el ácido y el óxido; pero los resultados que ha obtenido parece demuestran que son mas bien mezclas con el cuerpo anterior ó con el ácido en estado de hidrato. Arppe calcula, por lo que antecede, que el peso atómico del bismuto debe

ser=886,918; los resultados analíticos de estos cuerpos han conducido á este químico á consideraciones teóricas diferentes de las que yo habia admitido hasta ahora respecto á la composicion de estos compuestos.

SULFUROS DE BISMUTO.

Quando se calienta una mezcla exacta de bismuto y azufre se combinan fácilmente con produccion de luz: el sulfuro de bismuto y el metal que le constituye se pueden fundir en todas proporciones. Hasta el presente solo conocemos dos combinaciones bien determinadas.

1.º *Sulfuro bismutoso.*

Este compuesto fué descubierto por Mather en 1834, quien le obtuvo fundiendo juntamente bismuto y azufre, y esponiendo en seguida la masa á un calor rojo blanco en un crisol tapado, en cuya operacion el sulfuro bismutoso quedó en el fondo. Existe en el reino mineral, y se le encuentra próximo á Gregerskläck, al pié del Bipsberg; el bismuto fundido que dijimos en la nota de la pág. 180 haber salido de esta mina, se hallaba en estado de sulfuro bismutoso. Según Wertheim, se le obtiene cristalizado fundiendo una mezcla, en cantidades iguales, de bismuto y sulfuro de bismuto, y dejando que se enfrie lentamente la masa líquida; el sulfuro cristaliza antes de que se solidifique completamente la materia, de suerte que se puede separar por decantacion la parte líquida de los cristales, los cuales afectan la forma de prismas rectangulares y están compuestos de:

En cien partes. *En átomos.*

Bismuto, 8,	86,865,98	2
Azufre	13,135,02	2

Peso atómico, =3063,084; fórmula, = BiS^2 ó Bi. Se ignora si el sulfuro bismutoso es una sulfobase.

2.º *Sulfuro bismútico.*

Este sulfuro se encuentra tambien en el reino mineral, en cristales que pertenecen al sistema prismático, los cuales tienen lustre metálico y un color blanco de estaño. Se obtiene este sulfuro por

la vía seca, mezclando el bismuto en polvo con un tercio de su peso de azufre y fundiendo el todo. El compuesto que resulta es gris, poroso y fusible; cuando se le funde se volatiliza el exceso de azufre y queda una masa cuya fractura es hojoso-cristalina. Según Marx, se dilata una cuarta parte de su volúmen al tiempo de solidificarse. Su peso específico varía entre 6,5 y 7,501.

Se obtiene por la vía húmeda, haciendo atravesar una corriente de gas sulfido hidrico por la disolucion de una sal de bismuto. El liquido toma un color pardo tan pronto como llegan á él las primeras burbujas de gas, y se forma un precipitado negro, que es sulfuro bismútico.

Este sulfuro es sulfobase, pero se halla tambien en la naturaleza combinado con las sulfobases metálicas haciendo veces de sulfido. Atendiendo á esta propiedad se le pudiera denominar *sulfido bismutoso*. Está constituido de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Bismuto	81,59.	2
Azufre	18,41.	3

Peso atómico, = 3264,249; fórmula, = BiS_3 ó Bi_2S_3 . Todavía no se ha examinado si el bismuto forma un sulfuro correspondiente á el ácido bismútico.

Fosfuro bismútico.

El bismuto tiene muy poca afinidad para el fósforo. Si se funde bismuto en un matraz de vidrio y se añade fósforo, éste se sublima casi en la totalidad. Por el contrario, cuando se hace pasar una corriente de gas fosfuro de hidrógeno por una disolucion de nitrato bismútico, se forma un precipitado negro que es fosfuro de bismuto. Si se le somete á la destilacion, abandona todo el fósforo, y queda por residuo el bismuto.

Aleaciones de bismuto.

El bismuto se une fácilmente á los metales, y las aleaciones que resultan son en lo general muy fusibles. Se combina con facilidad con los radicales de los álcalis. El agua disuelve el metal alcalino con desprendimiento de gas hidrógeno, y queda el bismuto puro

en estado pulverulento. Vauquelin observó que calcinando el bismuto con el bitartrato potásico, como he dicho al hablar del antimonio, se obtiene una aleacion de bismuto y *potasio*.

Del mismo modo se obtiene la aleacion de *sodio*. Segun Marx, cuando se funde una aleacion de bismuto y sodio, que esté compuesta casi de volúmenes iguales de ambos metales, se dilata mucho al solidificarse; propiedad que no posee la combinacion anterior.

El bismuto se une fácilmente al selenio, con un débil desprendimiento de luz. Esta aleacion es líquida á el calor rojo, en cuyo caso ofrece una superficie especular. Cuando está fria se presenta bajo la forma de una masa brillante, de color blanco argéntino, y de fractura cristalina muy pronunciada.

El bismuto y el *teluro* se unen en todas proporciones por medio de la fusion. En la naturaleza existe un *telururo de bismuto*, constituyendo un mineral que se halla próximo á Schemnitz en Hungría, y que por lo comun se presenta cristalizado. Se asemeja en lo general al sulfuro de bismuto, y está compuesto de 1 átomo de

sesquisulfuro bismútico y 2 de sesquitelururo, $= \text{Bi} + 2\text{BiTe}^3$

El bismuto tiene tan poca afinidad para el *arsénico* como para el fósforo; si se espone la aleacion de los dos metales á la accion del calor, se puede desalojar el arsénico, y segun Bergman, el bismuto que queda por residuo solo contiene $\frac{1}{15}$ de arsénico. Se obtiene este arseniuro por la via húmeda, descomponiendo una sal bismútica por el gas arseniuro trihídrico; mas el compuesto que resulta se descompone cuando se le espone á la accion del fuego.

El *tungsteno* y el bismuto forman una masa porosa, quebradiza, de aspecto semi-metálico y de color pardusco.

Se une en todas proporciones á el *antimonio*. Una aleacion formada de una parte de este último metal y media ó algo mas de bismuto, se dilata al tiempo de solidificarse; propiedad que no tiene el antimonio por sí solo.

El bismuto se combina con el *oro*, el *platino*, el *paladio* y el *rodio*. Estas aleaciones son quebradizas, y ya he hablado de ellas al tratar particularmente de estos metales.

La aleacion de *plata* y bismuto es agria; se ha propuesto sustituirla á la de plomo y plata, para afinar este metal por medio de

la copelacion. Chaudet ha observado que el bismuto es preferible al plomo, porque se necesita menos cantidad de él, su óxido es mas flúido y penetra con mas facilidad en la copela, y finalmente porque la operacion marcha con mas rapidez. La cantidad de bismuto que se necesita para la copelacion, es á la del plomo en sentido inverso de sus capacidades de saturacion, es decir :: 7,7 : 11,2. Partiendo de este dato se puede calcular la proporcion de bismuto por la de plomo; pero el bismuto, independientemente de su precio mas elevado, tiene la desventaja de empezar á hervir y de gallear cuando la copelacion exige un calor fuerte. Por lo comun la plata copelada por este medio, no forma un boton bien redondo, y sucede con frecuencia que se adhiere á la copela; su color es mucho mas oscuro que cuando se hace uso del plomo. Estrayendo la plata de la galena que se halla en la mina de cobre de Fahlun, se ha observado algunas veces que la plata se solidificaba al terminarse la operacion, y producía una escrecencia que se parecia por su forma á una coliflor, por lo que habia necesidad de volverla á copelar con nueva cantidad de plomo: se ha notado que en este caso la plata penetraba tambien en la copela. Habiendo examinado un pedazo de plata solidificado por este medio, he hallado que contenia bismuto.

El bismuto forma con el *mercurio* una amalgama muy líquida. Cuando se funde el bismuto con igual cantidad de mercurio, y se deja enfriar lentamente la mezcla, se obtienen cristales octaédricos. No se ha examinado si estos cristales son solo de bismuto, ó de una amalgama de este metal.

El bismuto forma con el *cobre* una aleacion de color rojo bajo y quebradiza.

Se emplea el bismuto en las artes para preparar diferentes aleaciones fusibles, de las cuales unas se usan para soldar y otras para sacar relieves y grabados; en medicina se emplean el subnitrito y el carbonato bismúticos como poderosos vermífugos y anti-espasmódicos.

11.º DEL ESTAÑO.

(*Stannum.*)

El estaño es uno de los metales que se conocen desde la mas remota antigüedad, del cual se hace ya mencion en los libros de

Moisés: Se conocen pocos criaderos de este metal. En Europa se encuentra principalmente en Inglaterra, Sajonia, Bohemia y España, en Asia en la península de Malaca, y en la isla de Banca, y en América en Méjico y Chile.

Las minas de Malaca son las que le suministran mas puro y las de Cornouailles; en Inglaterra, las que producen mayor cantidad. También se ha encontrado en Suecia, pero en tan corta porcion que solo han podido estraerse algunos fragmentos para las colecciones de mineralogía.

Este metal no se encuentra en estado nativo y rara vez combinado con el azufre; el mineral de estaño mas comun es el óxido estánnico que solo se halla en los terrenos primitivos acompañado del arsénico, del tungsteno, del antimonio, del cobre y del zinc, cuya presencia complica el procedimiento de estraccion, como sucede en Sajonia; lo que contribuye á que el estaño resulte menos puro. En Inglaterra se encuentra el estaño unas veces en filones, en los terrenos primitivos, y otras en depositos particulares en los de transicion; en este último caso el óxido estánnico se presenta bajo la forma de granos redondeados mas ó menos voluminosos, los cuales reunidos forman una capa que se halla cubierta por arcilla y cantos rodados. Este óxido, que á no dudar ha sido conducido de su criadero por el agua, y cuyos fragmentos han perdido sus ángulos en la rotacion que esta les ha hecho experimentar, se halla por esta razon privado de las materias metálicas menos duras, las cuales habiéndose reducido á polvo han sido arastradas por el agua. Efectivamente, este mineral de estaño (*streamtin* de los Ingleses) carece de materias estrañas y por lo tanto suministra un estaño el mas puro. El procedimiento de estraccion consiste únicamente en reducir el mineral por medio del carbon vegetal en hornos de forja particulares, semejantes á los que se usan en Suecia para el cobre, y se obtiene de 65 á 75 por ciento de metal.—Para obtener el estaño del óxido procedente de las minas, es preciso separarle por medio de la trituracion y del lavado de la ganga que le adhiere, y en seguida tostarle para desalojar el azufre, el arsénico y una parte del antimonio, y despues se le reduce en hornos de reverbero con carbon de piedra. El estaño procedente de la primera fusion se le somete á la licuacion en un horno de reverbero en el que se le

espone á la acción de un calor suave. El estaño puro es el que primero se funde, y queda separado de una combinación menos fusible de estaño, cobre, arsénico, hierro y antimonio. El estaño obtenido por éste medio se conoce en Inglaterra con el nombre de *common grain-tin*. En seguida se funde el residuo y se le vierte en una caldera en la que se enfria con lentitud; los compuestos estraños, particularmente una combinación definida formada de antimoniuro de estaño y de antimoniuro de plomo, se separan cristalizados: el estaño puro se vierte en moldes calentados previamente hasta una temperatura algo superior á la que se funde este metal; este es el estaño común (*ordinary-tin*). La mayor parte del *grain-tin* se consume en Inglaterra y espenden ordinariamente en el comercio las especies menos puras. El estaño de Malaca es tan estimado como el *grain-tin*; por el contrario, el que procede de Alemania es siempre de la calidad del *ordinary-tin* de los Ingleses. (1)

(1) El estaño del comercio se halla frecuentemente mezclado con otros muchos metales, ya sea por fraude ó por efecto del procedimiento de estracción; en este estado es impropio para ciertos usos. Conviene por lo tanto poder distinguir el estaño puro del que no lo es, tanto mas cuanto el sello que tiene suele ser falso. Vanquelin indicó los caracteres siguientes: el estaño puro tiene un color blanco argentino; cuando es azulado ó gris contiene cobre, plomo, hierro ó antimonio; el arsénico le dá mas blancura y dureza. Cuando se dobla el estaño puro se percibe un crujido particular y único, al paso que el producido por el estaño impuro es débil y parece como que se repite con rapidez, por cuyo carácter se reconoce especialmente la presencia del plomo y del cobre. Si se corta una barra de estaño por su parte media y se la rompe doblándola repetidas veces en sentido opuesto, se estira en la fractura cuando es puro y las superficies de esta que terminan en punta, tienen un color blanco mate y un aspecto pulposo. El plomo, el cobre y el hierro le hacen mas quebradizo; la fractura en este caso es gris y granuda. Uno de los métodos mas seguros y fáciles para reconocer la pureza del estaño consiste en fundirle y vaciarle en un molde de piedra ó de metal para formar un disco chato. Cuando es puro, su superficie aparece lisa y como amalgamada, pero si contiene plomo, cobre ó hierro es de un blanco mate con manchas todavía mas mates que indican un principio de cristalización. Para saber cuáles son los metales estraños que contiene, se le disuelve en ácido

El estaño del comercio nunca es enteramente puro, y para tenerle en este estado es preciso purificarle en nuestros laboratorios. Para esto se disuelve el estaño comun en el ácido clorohídrico, que no ataca á el cobre, á el antimonio ni á el plomo. Se evapora la disolucion con objeto de separar en gran parte el exceso de ácido, se la diluye en agua y se la precipita por otra disolucion hirviendo de un carbonato alcalino; que separa el óxido estannoso; el cual despues de bien lavado, se le trata por el ácido nítrico: calentando la mezcla, el óxido estannoso se trasforma en óxido estánnico que es insoluble en el ácido nítrico, en tanto que los óxidos de los metales que pudieran hallarse disueltos con el estaño en el ácido clorohídrico permanecen en el líquido. Si en vez de disolver primero el estaño en el ácido clorohídrico, se le tratá desde luego por el ácido nítrico, se obtiene óxido estánnico mezclado con ácido antimónico, así como también óxido cúprico. El óxido estánnico que resulta, despues de bien lavado, se reduce mezclándole con flujo negro é introduciéndole en un crisol brascado ó comun, que se espone á la acción del fuego en un horno.

El estaño puro es de color blanco argentino, bastante lustroso, muy blando y tan maleable que se le puede reducir á hojas del grueso de 0,000139 de línea, y aun menos; estas hojas sirven para fabricar los espejos. Cuando se le dobla se percibe un crujido particular; al que se ha dado el nombre de *grito del estaño*; este es debido á que se destruye la cohesión que une sus moléculas. Hé aquí por qué el estaño que ha pasado por la hilera es muy quebradizo y la causa de que un hilo de 0,930 de línea de diámetro solo sostenga 34,469 libras. Cuando se dobla el estaño ó se le frota, despide un olor particular, del que quedan los dedos impregnados por largo tiempo. Segun Regnault, su calórico específico es = 0,05623, y segun Dulong y Petit, = 0,0544. Su peso específico es de 7,285; y de 7,293

clorohídrico; si deja depositar copos pardos es prueba de que existe en él arsénico, pero segun Wohler, la mayor parte se desprende con el gas hidrógeno que se desenvuelve. Si la disolucion de estaño en el agua régia precipita en blanco por el prusiato de potasa es una prueba de que es puro: cuando el precipitado es azul contiene hierro; si es purpúreo demuestra que existe cobre, y cuando es violado contiene hierro y cobre. Si precipita por una disolucion de sulfato sódico, es señal de que contiene plomo.

después de laminado (1). En general, es tanto más ligero cuanto mayor es su pureza. Si se le funde con metales más pesados que él, forma aleaciones que tienen un peso específico mayor que el del metal más denso. Este metal entra en fusión, según Creighton, á $+ 228^{\circ}$, y permanece líquido hasta que la temperatura baja á $+ 225$ grados y medio, pero cuando principia á solidificarse sube repentinamente hasta $+ 228^{\circ}$. Rudberg ha observado que se funde á esta temperatura, si bien el resultado de sus esperiencias con el bismuto difieren del obtenido por Creighton. Kupffer ha hallado ser de $+ 230^{\circ}$. Cuando se enfria el estaño con lentitud cristaliza de un modo irregular. Frankenheim ha demostrado que la forma cristalina del estaño pertenece al sistema regular; sin embargo, Miller ha obtenido cristales pertenecientes al sistema piramidal; tal vez el estaño sea dimorfo como el platino. Hasta el presente es el único metal que produce cristales pertenecientes á este sistema. El mismo Miller ha obtenido el estaño cristalizado, haciendo pasar una corriente hidroeléctrica débil, pero continuada por largo tiempo, por medio de hilos de estaño al través de una disolución de cloruro estannoso. Los cristales se acumulan en el polo negativo; los cuales, algunas veces son hemitrópicos, con los ángulos entrantes. El indicado Miller probó también cristalizarle enfriando lentamente el estaño fundido y vertiendo la porción no solidificada, y observó que los cristales obtenidos por este medio eran prismas de ocho planos. Para esto es preciso cerciorarse de si el estaño es puro; porque estos cristales podrian ser muy bien combinaciones de estaño y hierro, ó de estaño y antimonio. Se observa por otra parte, que el estaño tiene suma tendencia á cristalizar: basta disolver por medio de un ácido la superficie lisa del estaño; para esto se sumerge prontamente el estaño en agua régia ó en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico; lavando el metal con agua queda á descubierto una superficie cristalina, que tiene el aspecto del hielo que se forma en las vidrieras (*Véase* más adelante el *Hierro estañado*, en la historia del hierro). Según Miller, el estaño en cristales regulares, es menos pesado (7,1) que el que se

(1) Herapaht pretende que la densidad del estaño puro no aumenta por la acción del martillo.

solidifica despues de la fusion. Espuestò á una temperatura muy elevada se volatiliza con suma lentitud.

El átomo de estaño pesa 735,294, y se representa por Sn.

El estaño se combina fácilmente con el oxígeno. Este metal se disuelve en los ácidos sulfúrico y elorohídrico con desprendimiento de gas hidrógeno; sin embargo, su disolucion se efectúa con lentitud, excepto cuando los ácidos se hallan en cierto grado de concentracion. El ácido nítrico ataca el estaño de dos modos enteramente diferentes. Si está diluido hasta cierto punto y se procura que permanezca frio, el metal se disuelve sin produccion de gas, á espensas del ácido y del agua: se produce óxido estannoso y óxido amónico, que se combinan con el ácido no descompuesto. Por el contrario, si el ácido es concentrado y actúa sobre él á la temperatura de la ebulicion, se desprende gas óxido nítrico y se forma tambien siempre un poco de óxido amónico: el estaño en este caso se combina con el oxígeno y forma óxido estánnico, insoluble en el ácido nítrico, el cual queda bajo la forma de un polvo blanco. El estaño se disuelve con suma violencia en el ácido nítrico rojo fumante; si en este caso se le toca con un fragmento de platino, la efervescencia disminuye considerablemente, pero no se suspende. Esta accion es análoga á la que ofrece el bismuto. Cuando se le digiere con una disolucion de potasa ó sosa cáusticas se disuelve, á causa de la afinidad que tienen sus óxidos para los álcalis. Ademas se disuelve cierta cantidad de este metal cuando se le hierve con las disoluciones de algunas sales, tales como el sulfato potásico, el alumbre y la sal amoniaco; otras le oxidan sin disolverle sensiblemente, y el líquido se enturbia á causa del óxido que queda en suspension. Sucede esto especialmente con las sales que tienen por base un álcali ó una tierra alcalina, cuyas disoluciones concentradas ejercen una accion análoga sobre el estaño á favor de una ebulicion prolongada. Se esceptuan de esta regla las disoluciones de nitro, sulfato sódico, borax, fosfato y acetato sódicos. Se debe tener presente esta propiedad cuando se hace uso de peroles de estaño en los trabajos químicos.—A la temperatura ordinaria de la atmósfera permanece el estaño por mucho tiempo sin experimentar

tar alteración, pero llega á perder parte de su lustre y toma un color amarillento. Cuando se le calienta hasta el punto de fusion y se hace que permanezca en este estado por algun tiempo, se cubre de una película de color gris ceniciento, la cual despues aparece irizante: cuando se hace el experimento con estaño en hojas, está compuesta casi en la totalidad de óxido estannoso. Si se funde el estaño de modo que el aire solo tenga un acceso imperfecto, suele observarse que una parte considerable de la superficie del metal adquiere un color amarillo de oño y parece que se ha aplicado sobre ella una hoja de el último metal; lo que probablemente es debido á que se forma la indicada película de óxido estannoso, pero sumamente tenue. A una temperatura mas elevada, el óxido de estaño gris se vuelve blanquecino y forma un polvo que se conoce con el nombre de *potéa*. Espuesto á una temperatura muy elevada se inflama, quema como el antimonio y se convierte en óxido estánnico blanco, que se sublima. Cuando se coloca un poco de estaño sobre un carbon, se le calienta al soplete á la llama de reduccion hasta el rojo blanco, y se le echa rápidamente en el suelo ó sobre un pa pel, cuyos bordes se hallen levantados para formar una especie de cajoncito, se divide en una porcion de globulitos, que se queman con produccion de una luz muy blanca y dan saltos por algunos instantes. En el espacio que han recorrido dejan unas señales negras ó pardas de óxido estannoso anhidro y de óxido sobreestannoso, producidas por la combustion del estaño. El metal que nos ocupa descompone el agua á el calor rojo fuerte, con produccion de hidrógeno y de óxido estannoso.

Se conocen tres grados de oxidacion del estaño, á saber: los óxidos estannoso, sobreestannoso y estánnico.

1.º *Oxido estannoso.*

Se produce este óxido tanto á espensas del oxígeno del aire, cuando se espone el estaño á una temperatura poco elevada, como del agua, cuando se le disuelve en el ácido sulfúrico. Se consigue obtener el óxido estannoso puro, disolviendo estaño en ácido clorohídrico concentrado hasta que este se sature completamente, y precipitando despues la disolucion por el carbonato potásico. Se recoge el precipitado sobre un filtro, se le lava bien con agua tibia;

se le esprime y deseca á un calor que no esceda de $+ 80^{\circ}$. Por este medio se obtiene un polvo blanco que es el *hidrato estannoso*, el cual no contiene el menor indicio de ácido carbónico. Se introduce este polvo en una retortita cuya capacidad debe llenar completamente, á la cual se hace llegar gas hidrógeno ó ácido carbónico con objeto de desalojar el aire, y se calienta el hidrato hasta el rojo: pasa agua al recipiente y queda en la retorta un polvo negro que es el óxido estannoso anhidro. Se obtiene directamente este óxido en el estado que acabo de indicar, precipitando una disolucion hirviendo de cloruro estannoso por otra de un carbonato alcalino. Böttger ha dado el método que sigue para su obtencion. Se trituran juntamente, en una cápsula de porcelana, 4 partes de cloruro estannoso cristalizado y 7 de carbonato sódico tambien cristalizado: se separa el agua del carbonato y la materia pasa al estado líquido. En seguida se evapora esta mezcla en baño de arena, agitándola sin intermision, hasta tanto que el hidrato que se separa en un principio haya perdido su agua y la masa aparezca de color azul oscuro. En este caso se la echa sobre un filtro y se la lava con agua hirviendo hasta tanto que el líquido que pasa deje de tener en disolucion carbonato ni cloruro sódicos; se estiende sobre un papel de estraza y deseca á una temperatura que no esceda de $+ 70^{\circ}$. El óxido estannoso desecado es negro; por la trituracion toma un color mas claro, que es una mezcla de gris, verde y pardo. Su peso específico es, $= 6,666$. Espuesto á la accion del aire seco no se altera; pero cuando se le coloca al aire libre en contacto con un cuerpo en ignicion; por ejemplo, cuando cae sobre él una chispa producida por un eslabon, se enciende, se quema con mucha intensidad, produce un poco de humo blanco y se convierte en óxido estánnico. Se enciende tambien cuando se le pone en contacto con la llama de una bujía y continúa quemándose como la yesca, pero con menos viveza que el óxido estánnico anhidro. El óxido estannoso se disuelve en los ácidos sin efervescencia y con mas prontitud cuando se halla en estado de hidrato que despues de calcinado. Si se hierve agua con hidrato estannoso, este se descompone y trasforma en un polvo negro, que pasa á otro grado de oxidacion si se le deja en contacto con el agua, y toma un color mas claro. El óxido estannoso es soluble en la potasa y en la sosa cáusticas; pero la diso-

lucion se descompone con el tiempo; se precipita estaño y queda en este caso una combinacion de óxido estánico y potasa.

Segun Fremy, cuando se concentra hasta cierto punto en el vacio, sobre el ácido sulfúrico, una disolucion diluida de hidrato potásico saturada de óxido estannoso, deposita óxido estannoso anhidro; si la disolucion contiene un exceso de álcali, y se la evapora con rapidez al fuego, se observa lo mismo que hemos dicho antes; se separa estaño metálico, y en el líquido queda estannato potásico. Segun este mismo químico, si se hierve el hidrato de óxido estannoso con una cantidad de lejía de potasa que sea insuficiente para que se disuelva, llega un momento en que se convierte completamente en una masa formada de cristalitos negros, brillantes y duros, que considera dicho químico como una modificación isomérica del óxido estannoso, pero no indica mas carácter que el estado cristalino por el que se le puede distinguir del óxido ordinario, el cual no basta para admitir un estado isomérico particular. Sin embargo, cuando se calientan estos cristales hasta $+ 200^{\circ}$, se produce una especie de decrepitacion; se hinchan y convierten en un polvo de color verde de oliva oscuro, análogo á el que se obtiene precipitando en caliente el óxido estannoso por el amoniaco cáustico. Ademas, Fremy ha hecho ver que cuando se evapora en baño de maría una disolucion de cloruro amónico que tenga en suspension un poco de hidrato de óxido estánico, y se continúa la evaporacion hasta tanto que se forma un precipitado salino, se nota que los granos cristalinos que se depositan se hallan mezclados con óxido estannoso, el cual tiene un color rojo bajo de einabrio. Si se lava la sal se obtiene el óxido rojo, que reducido á polvo, adquiere el color ordinario del óxido estannoso que se halla en el mismo estado. Segun parece, Fremy no ha examinado si el compuesto rojo es un cloruro estannoso básico.

El óxido estannoso está compuesto de:

En cien partes.

En átomos.

Estaño 88,03 1

Oxigeno 11,97 1

Peso atómico, = 835,894; fórmula, = SnO ó Sn. Este óxido es una base salificable bastante débil.

El hidrato de óxido estannoso contiene 11,87 por ciento de agua, y su fórmula se representa por SnH .

2.º *Oxido sobreestannoso.*

Este óxido ha sido descubierto recientemente por Fuchs, y se obtiene, según él, del modo siguiente: Se disuelve el cloruro estannoso en agua y se mezcla la disolución con hidrato férrico recién lavado. El líquido principia por disolver cierta cantidad, sin que se forme precipitado, porque el ácido clorohídrico rara vez se satura de estaño cuando se le digiere con este metal; pero cuando llega á saturarse de hidrato férrico y se hierve la mezcla, se precipita óxido sobreestannoso, y queda en el líquido cloruro férrico. Hay en este caso un cambio entre los cuerpos electronegativos con quienes se hallan combinados los metales; es decir, que el hierro se une al cloro del cloruro estannoso y el estaño se oxida á espensas del óxido férrico. El óxido sobreestannoso que se precipita tiene un color amarillento, debido principalmente á que el óxido férrico no se disuelve en la totalidad. Se le obtiene con menos óxido férrico, mezclando el cloruro férrico con una cantidad tal de amoníaco cáustico, que el precipitado que se forma en un principio se redissuelva al cabo de algun tiempo, y echando en seguida este líquido en una disolución de cloruro estannoso saturada tambien de amoníaco. Debe ponerse un exceso de esta última disolución y llenar completamente el vaso con la primera; en seguida se tapa el vaso con cuidado y se digiere la mezcla á una temperatura de $+50^\circ$ á $+60^\circ$. Esta mezcla en un principio es de color pardo, pero á medida que se precipita el óxido sobreestannoso, se aclara cada vez mas, y concluye por conservar tan solo un viso verde azulado. El óxido sobreestannoso que se obtiene por este medio es casi blanco; sin embargo, cuando se le compara con un cuerpo perfectamente blanco se nota que tiene un tinte amarillo. La consistencia mucilaginosa de que se halla dotado, hace se aglomere insensiblemente al modo que un mucilago animal; tiene la propiedad de obstruir los poros del papel de filtro, por lo que es difícil de lavar; y cuando se le deseca forma unos granos amarillos y traslucientes, que son el hidrato de óxido sobreestannoso, los cuales espuestos á el calor rojo, al abrigo del aire, toman un color negro por el enfriamiento.

Dan un polvo de un color pardo agrisado semejante á la mancha parda que queda sobre el papel, cuando se queman los glóbulos de estaño, lo que parece indicar que en la combustion del estaño se forman simultáneamente los óxidos sobreestannoso y estannoso. Todavía no se ha averiguado si el hidrato principia á sobreoxidarse mientras se le lava ó se le deseca. Cuando está húmedo se disuelve fácilmente en el amoniaco sin dejar residuo; por cuya propiedad se distingue del óxido estannoso que es insoluble ó se disuelve muy poco en el mismo vehiculo. El ácido clorohídrico diluido disuelve difícilmente el óxido sobreestannoso; pero si está concentrado le disuelve con mas facilidad, y puede llegar á saturarse digeriéndole á un calor suave. La combinacion tiene un sabor puramente astringente: se distingue de la disolucion del óxido estánnico en el ácido clorohídrico, en que forma la púrpura de oro cuando se la echa en otra de cloruro áurico, al paso que este reactivo no precipita la sal estánnica.

El óxido sobreestannoso se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Estaño	83,057.	2
Oxigeno.	16,943.	3

Peso atómico, = 1770,588; fórmula, = SnO^3 ó $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$. Es evidente que se le puede considerar tambien como un estannato de óxido estannoso, = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$. Lo que milita en favor de este modo de ver, es que se le puede producir precipitando por el amoniaco cáustico una solucion que contenga 1 átomo de cloruro estannoso y otro de cloruro estánnico. Sin embargo, si se llegase á demostrar por ensayos mas exactos, que el compuesto en cuestion no se fracciona por los ácidos en óxido estannoso y en óxido estánnico, sino que forma sales particulares bien caracterizadas, seria preciso considerarle como un grado determinado de oxidacion; esto es lo que tambien parece demuestra suficientemente su solubilidad en el amoniaco cáustico, que no disuelve el óxido estannoso.

3.º Óxido estánnico.

Se puede obtener por diversos métodos, y segun el que se emplee, difiere no solo por sus caractéres exteriores, sino tambien por sus propiedades quimicas. La naturaleza nos ofrece el óxido estánnico

bastante puro, el que por lo general se presenta en cristales, cuya forma primitiva es un octaedro obtuso á base cuadrada, cuyo peso específico es de 6,92 á 6,96; unas veces son traslucientes y de color amarillo verdoso, y otras de un color pardo casi negro, y contienen una corta cantidad de óxidos ferroso y manganeso. Solo se disuelven en los ácidos cuando se les calcina con un álcali.

Hé aquí los métodos de que ordinariamente se hace uso para preparar el óxido estánnico.

a. Se digiere el estaño puro en el ácido nítrico, que transforma el metal en óxido estánnico blanco, enteramente insoluble en el ácido, y despues se le lava hasta que el líquido que atraviesa el filtro no contenga ácido. Este óxido, despues de desecado, se presenta bajo la forma de un polvo blanco, cuyo peso específico es de 4,933; si se le estiende sobre papel de tornasol humedecido le enrojece; sometido á la destilacion, produce un uno por ciento de agua pura. El óxido que queda despues que se ha desprendido el agua tiene un color oscuro, que se vuelve amarillo claro por el enfriamiento; el óxido calcinado es tan insoluble como el natural. Su peso específico es de 6,64.

b. Quando se mezclan limaduras de estaño, ó la amalgama de este metal reducida á polvo fino, con tres á cuatro veces su peso de óxido mercúrico y se destila el todo en una retorta, se obtiene mercurio metálico y queda en la retorta óxido estánnico de color blanco, el cual, por lo demas, es enteramente semejante al anterior respecto á sus propiedades y composicion. Se obtiene este mismo óxido, tratando por el agua régia la púrpura de Casio previamente calcinada; en cuyo caso solo se disuelve el oro.

c. Quando se diluye en agua el cloruro estánnico fumante (licor fumante de *Libavio*), cuerpo de cuya preparacion me ocuparé al hablar de las sales, y se precipita la disolucion por la potasa cáustica, resulta una masa gelatinosa, que tiene un color blanco despues de desecada, parecida al vidrio cuando se halla reducido á pequeños fragmentos, que enrojece el papel de tornasol humedecido, adquiere un color amarillo cuando se la calcina y se hace insoluble en los ácidos. Esta masa presenta un color oscuro ínterin está caliente; pero á medida que se enfria se vuelve primero parda, despues roja y por último amarilla. Despues que ha experimentado la accion del calor es insoluble en los menstruos.

El óxido estánnico preparado por medio del ácido nítrico, tiene propiedades diferentes de las que posee el óxido precipitado del cloruro estánnico por un álcali, tal como el amoniaco. Este es el primer caso de isomería que se observó; mas en un principio se admitió que estas dos modificaciones eran debidas á la diferente composicion. En las esperiencias que hice con este objeto en 1811, consideré como óxido sobreestannoso á el óxido estánnico precipitado por los álcalis de la disolucion del cloruro estánnico destilado, el cual todavía no se conocia; á causa de que en esta época se tenía por un axioma en química, que los cuerpos de igual composicion debian tener las mismas propiedades. Sin embargo, Gay-Lussac manifestó que este óxido debia contener mayor cantidad de oxígeno que la que yo habia admitido, pero repitiendo mis esperiencias he hallado la misma proporcion de oxígeno en los dos óxidos estánnicos. Habiendo notado iguales diferencias en las propiedades químicas de cuerpos compuestos de los mismos elementos y en las mismas proporciones, se las miró desde entonces como una anomalía interesante, hasta que con el tiempo, la esperiencia fué dando á conocer sucesivamente un crecido número de casos semejantes, y pudo establecerse una teoría general. En adelante, daré el nombre de óxido *bestánnico* al preparado por medio del ácido nítrico, y el de *aestánnico* á la otra modificacion del mismo óxido.

Oxido aestánnico.

Cuando está húmedo se disuelve en el *ácido nítrico*, y el líquido adquiere un sabor astringente. La disolucion deposita poco á poco el óxido estánnico bajo la forma de granos gelatinosos, y se coagula cuando se la espone á una temperatura de $+ 50^{\circ}$. Si se añade nitrato amónico, se vuelve diáfana á la temperatura ordinaria de la atmósfera. Cuando se trata el óxido que se ha precipitado por medio del calor, primero con

Oxido bestánnico.

No se disuelve en el *ácido nítrico*, aun despues de haberle tratado por el amoniaco.

amoniaco, y despues con ácido nítrico, se redisuelve.

Se disuelve en el *ácido sulfúrico*, aunque esté diluido, y la disolucion no forma el menor precipitado cuando se la hierve.

Se disuelve fácilmente en el *ácido clorohídrico*, y no es precipitado de su disolucion por un exceso de ácido. El líquido queda diáfano cuando se le hierve. Esto es lo que se observa tambien, cuando despues de haber disuelto el óxido en el ácido nítrico, y de haberle precipitado de su disolucion por medio del calor, se le disuelve en el ácido clorohídrico. El cloruro estánnico fumante y el ácido clorohídrico se pueden mezclar en todas proporciones, sin que se forme el menor precipitado; y si se añade un ligero exceso de ácido á su mezcla con el agua, y se hierve el líquido, queda diáfano y no experimenta cambio alguno.

El óxido estánnico que se halla en estos diversos estados, se disuelve en los carbonatos é hidratos alcalinos, y cuando se les precipita de estas disoluciones por medio de un ácido, conserva las mismas propiedades que tenia antes de disolverse. Segun esto, se le puede hacer pasar de la combinacion con los álcalis á la combinacion con los ácidos, y viceversa, sin que se alteren las propiedades que posee, segun el método que se haya seguido en su preparacion. No

Es insoluble en el *ácido sulfúrico*, aunque esté concentrado; pero se combina con cierta cantidad de este ácido, se hincha y toma un color amarillento. Se le puede privar del ácido que retiene por medio del agua.

Apenas se disuelve en el *ácido clorohídrico*, pero forma con él una sal insoluble en un exceso de ácido. Si se decanta el ácido y se lava el residuo con un poco de agua, se disuelve despues en el agua pura; pero se precipita cuando se vierte en la disolucion ácido clorohídrico. Cuando se decanta el ácido que se halla en libertad, se redisuelve en el agua. Si se hierve la disolucion acuosa, el óxido se precipita; y cuando el líquido está concentrado se coagula al modo que la clara de huevo.

obstante se pueden convertir las dos modificaciones una en otra. Por ejemplo, cuando se mezcla el óxido *b*estánnico húmedo con ácido clorohídrico concentrado, se decanta el líquido y se le destila á un calor suave hasta sequedad, se trasforma en óxido *a*estánnico. El producto que destila da óxido *a*estánnico; verdad es que el residuo que queda en la retorta contiene todavía óxido *b*estánnico, pero basta mezclarle y destilarle con nueva cantidad de ácido clorohídrico concentrado, para que se obtenga aún óxido *a*estánnico. Por el contrario, hirviendo el *a*cloruro con ácido nítrico pasa en su mayor parte al estado de óxido *b*estánnico.

El óxido estánnico forma con los ácidos sales particulares que se diferencian bastante segun las dos modificaciones isoméricas que las constituyen. El óxido *a*estánnico tiene mas propiedades de las que caracterizan las bases que el *b*estánnico. Las sales que forma el primero son por lo general muy solubles en el agua y no se descomponen; al paso que las del segundo lo son muy poco, y el agua las descompone en una sal básica insoluble, y en un ácido que se disuelve al mismo tiempo que una cortísima cantidad de base.

El óxido estánnico tiene cierta afinidad para las bases, y forma con ellas sales, por lo que se denomina tambien *ácido estánnico*, y á sus sales *estannatos*. Tenemos, segun esto, ácido *a*estánnico y *b*estánnico. Este último forma de preferencia sales sumamente ácidas, y se disuelve en cantidad considerable en los álcalis cáusticos. La accion que ejercen las bases alcalinas consiste siempre en transformar el ácido *b*estánnico en ácido *a*estánnico; para lo que se necesita calentarle con un exceso de hidrato alcalino, ó hervirle con una solucion alcalina muy concentrada, puesta en exceso. Sin embargo, en este último caso el álcali que se halla disuelto no obra sino en tanto que el ácido *b*estánnico está hidratado; tampoco hay accion cuando se calcina previamente el ácido. Tal vez el ácido calcinado se halle tambien en este caso en un tercer estado isomérico, porque cuando se calienta hasta el rojo en un crisol de plata el *estannato* potásico neutro cristalizado, y se le trata por el agua, esta disuelve la potasa, y ademas una corta porcion de ácido *a*estánnico; el ácido que queda sin disolver presenta casi el mismo aspecto que si se le hubiese calcinado en estado libre. Si el ácido *a*estánnico se hubiese convertido por la calcinacion en ácido *b*estánnico, debería obtenerse *b*estannato potásico; pero no es esto lo que sucede.

El óxido ó ácido estánnico se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Estaño	78,62	1
Oxigeno.	21,38	2

Peso atómico, = 935,294; fórmula, = SnO^2 ó $\ddot{\text{S}}\text{n}$. Su capacidad de saturacion como ácido, es = 10,69, ó sea la mitad del oxígeno que contiene en los compuestos neutròs. El ácido bestánnico forma combinaciones que, por cada átomo de base, pueden contener de 1 á 3 átomos de ácido.

El hidrato de óxido aestánnico contiene 19,39 por ciento de agua = $\ddot{\text{S}}\text{nH}^2$, mientras que en el hidrato de óxido bestánnico solo existe 11 por ciento, = $\ddot{\text{S}}\text{nH}$.

El óxido estánnico se usa en las artes para pulimentar los objetos construidos con cuerpos duros y para la preparacion del esmalte blanco, especialmente para barnizar la loza. El que se destina á este objeto se prepara fundiendo el estaño al aire libre, calcinando por bastantes horas en una mufla el óxido que se ha formado, hasta que resulte casi blanco, pulverizándole y separando la parte mas ténue por medio de la dilucion y decantacion. Para dar el color rojo á la loza y porcelana, se emplea el biestannato cálcico = $\text{Ca}^4\ddot{\text{S}}\text{n}^2$, mezclado con $\frac{2}{3}$ por ciento de su peso de cromato crómico y 4 por ciento de silicato aluminico.

SULFUROS DE ESTAÑO.

El estaño forma tres grados de sulfuracion.

1.º *Sulfuro estannoso.*

Se prepara fácilmente este sulfuro, si bien se necesita para esto una temperatura á la que se volatiliza la mayor parte del azufre; por lo que es imposible obtener una combinacion saturada. En el momento que ambos cuerpos se combinan la masa aparece candente. El sulfuro estannoso se disuelve en el estaño puro, y segun parece en todas proporciones. Para convertir completamente el metal

en sulfuro estannoso, es preciso pulverizar el producto de la primera fusion, mezclarle con un peso de azufre igual al suyo y calentar la mezcla en un aparato destilatorio hasta que experimente la fusion ígnea. Resulta por este medio una masa, que despues que se ha enfriado, tiene un aspecto metálico, color gris azulado y testura cristalina radiada, la cual es el sulfuro estannoso. Se disuelve en el ácido clorohídrico concentrado sin dejar residuo, y el gas sulfido hídrico que se desprende por la accion del ácido, es absorbido completamente por la potasa cáustica. Se obtiene este sulfuro por la via húmeda, precipitando una sal estannosa por el gas sulfido hídrico; en cuyo caso se presenta bajo la forma de un polvo negro y constituye una sulfobase.

El sulfuro estannoso está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Estaño	78,52	1
Azufre	21,48	1

Peso atómico, = 936,459; fórmula, = SnS ó Sn.

2.º Sulfuro sobreestannoso.

Se prepara mezclando el sulfuro anterior bien pulverizado, con la tercera parte de su peso de azufre tambien en polvo y calentando la materia hasta el rojo oscuro, á cuya temperatura se la tiene espuesta hasta que no destile mas azufre. Queda en la retorta una masa que tiene un color amarillo agrisado oscuro, y lustre metálico; cuando se la raya con un cuerpo duro deja este una señal brillante. No se puede hacer pasar este sulfuro á un grado mayor de sulfuracion, fundiéndole nuevamente con mayor cantidad de azufre: en esta operacion el peso del sulfuro estannoso aumenta un 10½ por ciento. Cuando se le digiere con el ácido clorohídrico, desprende gas sulfido hídrico, y toma un color amarillo mas intenso; una cuarta parte del estaño se disuelve en el ácido y las otras tres se convierten en sulfuro estánnico. Espuesto á una temperatura muy elevada abandona un tercio de su azufre y se reduce á sulfuro estannoso.

El sulfuro sobreestannoso se compone de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Estaño.	70,00	2
Azufre.	30,00	3

Peso atómico, = 2074,083; fórmula, = SnS^3 ó $\overset{'''}{\text{Sn}}$. Se ignora si se conduce como una sulfobase ó como un sulfido.

3.º *Sulfuro ó sulfido estánnico.*

Se puede preparar por la via húmeda y por la via seca. Se le obtiene por el primer medio, bien sea tratando el sulfuro sobreestannoso por el ácido clorohídrico, como acabamos de decir, ó bien disolviendo el hidrato estánnico en el sulfhidrato potásico ó amónico y precipitando el líquido por el ácido clorohídrico, ó finalmente descomponiendo el cloruro estánnico por el gas sulfido hídrico. El precipitado que se forma es voluminoso, de color amarillo sucio y difícil de lavar cuando el líquido no contiene mucho ácido libre. Cuando está seco se presenta en pedazos compactos de color amarillo oscuro y de fractura vítrea, los cuales retienen mucha agua. Si se les somete á la destilacion, decrepitan, abandonan á la vez el exceso de azufre y de agua, y se trasforman en sulfuro sobreestannoso, siempre que la temperatura no se eleve hasta el rojo cereza.

El sulfuro de estaño, preparado por la via seca, se conoce con el nombre de *oro musivo* (*aurum musivum* s. *mosaicum*). El oro musivo habia llamado la atencion de los alquimistas, y por esto se ocuparon mucho de él. Para prepararle se emplea por lo comun el método siguiente: se forma una amalgama con 12 partes de estaño puro y 6 de mercurio, y se la tritura en un mortero de vidrio con 7 partes de flores de azufre y 6 de sal amoniaco; hecho esto, se introduce la masa en un matraz de vidrio, se le coloca en baño de arena y se le calienta suavemente hasta que dejen de desprenderse vapores blancos, los cuales exhalan el olor del gas sulfido hídrico. En seguida se aumenta la temperatura hasta el rojo oscuro, por cuyo medio el cinabrio y el cloruro mercurioso se subliman, y el oro musivo queda en el fondo del matraz bajo la forma de una masa escamosa que tiene el brillo del oro. Esta masa, así como la parte supe-

rior del vaso, se hallan ordinariamente tapizadas de laminitas cristalinas, que tienen el mismo brillo, pero son mas hermosas que las otras, y parece se han sublimado. En esta operacion, la presencia del mercurio tiene por objeto aumentar la fusibilidad del estaño y favorecer la combinacion con el azufre; por medio de la sal amoniaco se evita la elevacion de la temperatura que resultaria de la sulfuracion, y por cuya causa el estaño se reduciria en el acto al estado de sulfuro estannoso; efecto al que se opone la presencia de esta sal volátil entre las moléculas del metal y del azufre. Segun esto, la presencia de la sal amoniaco parece ser indispensable para el buen éxito de la operacion. Asi es que se puede preparar el oro musivo, mezclando el sulfuro estannoso con azufre y sal amoniaco y calentando despues la materia. Se obtiene tambien calentando el óxido estánnico con azufre y sal amoniaco, en cuya operacion se desprende gas ácido sulfuroso. Cuando no se hace uso de la sal amoniaco, solo se obtiene el sulfuro sobreestannoso.

El oro musivo que há sido bien preparado tiene un color amarillo de oro, se presenta bajo la forma de laminitas brillantes y traslucientes; las cuales son suaves al tacto y se adhieren fácilmente á la piel. Es insoluble en todos los ácidos, á escepcion del agua régia. Es una sulfobase débil, pero posee las propiedades de un sulfido enérgico. Se disuelve en el hidrato potásico, y la disolucion contiene estannato y sulfoestannato potásicos. Cuando se le hierva con carbonato potásico, desaloja el ácido carbónico, y se forman las mismas sales que en el caso anterior. Las sulfobases fuertes le disuelven tranquilamente; por el contrario, descomponen los sulfhidratos con desprendimiento de gas sulfido hidrico. Las disoluciones tienen un ligero color amarillento. Si se las digiere con un exceso de sulfuro estánnico preparado por la viá húmeda, y reducido á polvo fino, el potasio se apodera de una parte del azufre se precipita el estaño y se forma sulfuro sobreestannoso; el color de la materia pasa á pardo hepático. Cuando se vierte potasa cáustica sobre esta combinacion, se vuelve negra; se disuelve el sulfuro estánnico y queda el sulfuro estannoso. El oro musivo se descompone al calor rojo. Si cuando se le espone á la accion del fuego se eleva la temperatura con mucha lentitud y se interrumpe la operacion antes de que se descomponga completamente, se halla en el fondo del vaso el sulfuro estannoso bajo la forma de una masa ampollosa, de color

gris aplomado oscuro; encima de esta masa hay una capa de sulfuro sobreestannoso, que suele tener desde 0,258 á 0,516 de línea de grueso, y sobre esta se halla el oro musivo que no se ha descompuesto. El poco espesor de la capa intermedia nos prueba que la temperatura á que se descompone el sulfuro sobreestannoso, apenas se diferencia de la que el oro musivo exige para descomponerse. Durante la experiencia, se sublima azufre y si el oro musivo de que se ha hecho uso no era perfectamente puro, como sucede algunas veces, se obtiene al mismo tiempo un poco de cinabrio.

El sulfuro estánnico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Estaño.	64,63.	1
Azufre.	35,37.	2

Peso atómico, = 2074,083; fórmula, = SnS^2 ó Sn^{II} .

Usase el oro musivo para broncear y dorar la madera, y para frotar las almohadillas de las máquinas eléctricas.

Fosfuro de estaño.

El estaño se combina fácilmente con el fósforo, siguiendo el mismo procedimiento que he indicado al hablar de la preparación de otros muchos fosfuros metálicos. El fosfuro de estaño es de color blanco argentino, blando y maleable. Si se le funde, cristaliza por el enfriamiento; y tiene una testura laminosa. Cuando se echan sobre un ascua limaduras de este fosfuro, se enciende y el fósforo arde con llama. Según Pelletier contiene 15 por ciento de fósforo. H. Rose dice que se obtiene otro fosfuro por la vía húmeda, saturando el cloruro estánnico anhidro por el gas fosfuro hidrico y rociando la combinacion con agua; la cual disuelve el ácido clorohidrico y el cloruro estannoso y deja el fosfuro de estaño bajo la forma de un polvo amarillo, que es difícil separar del liquido por medio de la filtracion. El fósforo y el estaño tienen tan poca afinidad entre si, que cuando se calienta suavemente el compuesto en una atmósfera de hidrógeno, el fósforo destila y queda el estaño fundido. Este fosfuro contiene 55,5 por ciento de estaño y 44,5 de fósforo, ó 2 átomos del primero y 3 equivalentes del segundo = Sn P^3 .

Todavía se ignora si el estaño se combina con el *carbono* y el *hidrógeno*. El metal que se ha hallado en el gas hidrógeno que se desprende cuando se disuelve el estaño en el ácido clorohídrico, se ha visto que es *arsénico*.

Aleaciones de estaño.

La mayor parte de los metales maleables se vuelven quebradizos y pierden su ductilidad cuando se combinan con el estaño; esta es la razón por la que se daba antiguamente á este metal el nombre de *diabolus metallorum*.

El estaño se combina fácilmente con el *potasio* y el *sodio*, y las aleaciones que resultan son menos fusibles que el primero de estos tres metales. La aleación de estaño y potasio se inflama fácilmente al aire cuando contiene mas de $\frac{1}{3}$ de este último metal. Si se calienta el estaño reducido á granalla con sobretartrato potásico ó sódico, este metal se combina con una corta cantidad de sodio ó de potasio.

Cuando se funde el estaño con *selenio*, ambos cuerpos se combinan fácilmente y con desprendimiento de luz. La aleación que resulta se presenta bajo la forma de una masa ampullosa, de color gris, y con mucho lustre metálico, principalmente en los puntos en que ha estado en contacto con las paredes del vaso, ó se han frotado con el bruñidor. El seleniuro de estaño se descompone fácilmente por la tostacion; se volatiliza el selenio y queda óxido estánnico. Se obtiene el seleniuro estánnico precipitando el cloruro estánnico por el selenido hídrico.

El *teluro* y el estaño se funden juntamente con facilidad; mas la combinacion que resulta no ha sido examinada.

El *arsénico* y el estaño se combinan y forman una masa metálica, que es mas blanca, dura y sonora que el estaño puro. Una aleacion formada de quince partes de estaño y una de arsénico cristaliza, del mismo modo que el bismuto, en láminas muy anchas. Es menos fusible que el estaño, y cuando se la funde al aire libre, el arsénico se volatiliza. Esta aleacion se disuelve en el ácido clorohídrico concentrado con desprendimiento de gas arseniuro trihídrico. La aleacion de estaño y *molibdeno* es pulverulenta é infusible.

El estaño forma con el *tungsteno* un compuesto poroso, de color pardo claro y algo dúctil.

La aleacion de estaño y *antimonio* es blanca, dura y sonora. Dicese que se usa para la confeccion de las planchas en que se graba la música. El *pewter* de los ingleses (ó sea el estaño con que se construyen los vasos para beber) contiene una duodécima parte de su peso de antimonio. El mejor *pewter* se asegura está compuesto de 100 partes de estaño, 8 de antimonio, 1 de bismuto y 4 de cobre. Si no contiene plomo conserva muy bien su lustre; este metal disminuye mucho su ductilidad. Se puede forjar una aleacion compuesta de una parte de antimonio y tres de estaño, pero se gretea en los bordes. Cuando se trata por el ácido nítrico una aleacion de estaño y antimonio, ambos metales se oxidan sin disolverse; se determina la presencia y la cantidad del antimonio por el método de Chaudet, que consiste en digerir el estaño con ácido clorohídrico concentrado. Pero como una parte del antimonio preserva tres de estaño de la accion del ácido, es preciso que la aleacion contenga á lo mas $\frac{1}{20}$ de antimonio; por lo tanto se principia por fundir la aleacion con la suficiente cantidad de estaño puro, á fin de que solo contenga la proporcion de antimonio que hemos indicado. En seguida se trata la aleacion por el ácido clorohídrico, que disuelve el estaño y deja el antimonio bajo la forma de un polvo metálico de color negro. Gay-Lussac, ha indicado otro método para aislar estos cuerpos, que consiste en pesar la aleacion, disolverla en ácido clorohídrico que contenga un poco de ácido nítrico, y precipitar despues el antimonio por medio del estaño metálico. En seguida se lava el precipitado, se le deseca y pesa.

Al hablar de los metales nobles hemos descrito las combinaciones que forman con el estaño. Para combinar una parte de *iridio* con cuatro de estaño es preciso esponer la materia á un calor rojo blanco intenso. La aleacion que resulta es dúctil y mucho mas dura que el estaño.

El estaño se amalgama con el *mercurio*. La amalgama formada de tres partes de mercurio y una de estaño cristaliza en cubos. Usase la amalgama de estaño para estañar los espejos. Para esto se procede del modo siguiente: Se limpia la superficie del cristal con mucho cuidado, y despues se la frota con un poco de amalgama y

un pedazo de cuero, á fin de separar todo el polvo. Se estiende entonces el estaño reducido á hojas sobre una mesa de piedra y se le amalgama; en seguida se hace resbalar ligeramente el cristal por encima, de modo que se separe la superficie empañada de la amalgama, teniendo sumo cuidado de que no queden ampollas. Hecho esto, se coloca encima del espejo un gran peso, y cuando la mayor parte de mercurio se ha separado por la presión, se da al espejo una posición oblicua, para que escurra el mercurio escedente. Se necesitan algunas semanas para que la amalgama adquiera una solidez perfecta.—Se estaña el interior de los globos de cristal con una amalgama compuesta de varios metales; se prepara con una parte de estaño, otra de plomo, dos de bismuto y diez de mercurio. Esta amalgama tiene la propiedad, cuando se la hace correr en un vaso de cristal de un punto á otro, de formar una especie de cola, de adherirse á él y dejarle azogado. Si después de haberla vertido en el vaso bien limpio y seco, se la estiende por todos los puntos de su superficie, se adhiere á esta y queda convertido en un espejo; pasado algun tiempo se endurece.

La aleacion de estaño y *bismuto* es mas fusible que cada uno de los metales que la constituyen. Segun Rudberg, la aleacion mas fusible se líquida á $+143^{\circ}$. Contiene 45,33 partes de estaño y 54,67 de bismuto, lo que corresponde á la fórmula Bi Sn^3 . Cuando se mezclan los dos metales en otras proporciones, la aleacion que resulta se solidifica siempre á la temperatura de $+143^{\circ}$; pero la masa fundida deposita primero una aleacion sólida, de modo que su composición se representa tambien por la fórmula anterior. Se puede demostrar esto introduciendo un termómetro en la masa metálica líquida. Mientras tanto que la masa se enfria, sin que se congele la menor porcion, el termómetro baja gradualmente, pero en el momento en que una parte de la combinación principia á solidificarse, se observa que queda estacionario todo el tiempo que dura la separación de la aleacion sólida, y después de esto se nota que principia á bajar con tanta uniformidad como en un principio. Para distinguir el término en que toda la masa se solidifica del que se separa la aleacion menos fusible, se puede denominar al primero *punto de solidificacion*, y al segundo *punto de separacion*. La aleacion Bi Sn^3 , solo tiene punto de solidificacion. Cuando se funden juntamente ambos metales en tal proporción que el bismuto cons-

tituya 0,31 de la masa; la aleación tiene su punto de separación á $+192^{\circ}$, y según que exista en ella 0,475; 0,644; 0,73 y 0,783 de bismuto, le tiene á $+153^{\circ}$, á $+152^{\circ}$; á $+177^{\circ}$, y á $+192^{\circ}$.—La combinación es dura y quebradiza: cuando se la trata por el ácido clorohídrico, se disuelve el estaño y queda el bismuto bajo la forma de un polvo blanco; mas, según Chaudet, se disuelve también un poco de bismuto, cuando la proporción de este metal excede de una cuadragésima parte del peso de la aleación. En este caso, se puede determinar la cantidad de bismuto precipitándole por medio del estaño. Una corta porción de bismuto aumenta el lustre, la dureza y sonoridad del estaño.

El *cobre* y el *estaño* forman las aleaciones que se conocen con el nombre de *bronce*, *metal de cañones* y *de campanas*. Una corta cantidad de estaño da á el *cobre* un color amarillento, y aumenta su dureza sin disminuir en nada su tenacidad. Los antiguos antes de que se conociese el *acero*, empleaban esta aleación para fabricar las espadas y otras armas. En el día se hábe uso de una aleación formada de diez partes de *cobre* y una de *estaño*, para preparar el metal de cañones. Si se deja que se enfrie lentamente esta aleación, el *estaño* se separa del *cobre*. Así es que cuando se parte el botón después de fundir los cañones, se observa que la superficie de la fractura presenta una mezcla puramente mecánica de *estaño* y *cobre*; y cuando se calienta la masa hasta la temperatura á que se funde el *estaño*, este se separa y queda una masa porosa que es *cobre*; en el que existe menos *estaño*. Cuando la cantidad de *estaño* es mayor, tal como de 20 á 25 por 100, la masa se vuelve elástica, sonora y quebradiza; en este caso se la usa para la construcción de campanas. Si esta aleación se enfria con lentitud, se endurece. Si cuando está capiente se la sumerge en agua, se vuelve blanda; se la puede torneary y también forjar á una temperatura próxima á el calor rojo. Aumentando todavía mas la proporción de *estaño* se obtiene un metal de color blanco argentino, que es susceptible de pulimento, y se emplea para construir los espejos metálicos. La adición de un poco de *arsénico* le hace mas á propósito para este uso; esta aleación está constituida por lo comun de tres partes de *cobre*, una de *estaño* y un poco de *arsénico*; ó bien de dos partes de *cobre*, una de *estaño* y una décimasesta parte de *arsénico*. Little prescribe 32 partes de *cobre*, 4 de *latón* (alambre del que se hacen los alfileres);

16 $\frac{1}{2}$ de estaño y 1 $\frac{1}{4}$ de arsénico. Se funde la mezcla, se la reduce á granalla y se la vuelve á fundir. Aunque el estaño precipita el cobre de sus disoluciones en los ácidos, se puede hacer sin embargo, que el primero de estos metales se precipite sobre el segundo, y cubrir este último de estaño, como lo prueba el estañado de los alfileres. Para esto se disuelve el estaño en una disolución formada de una parte de sobretártaro potásico, dos de alumbre, dos de sal común y cierta cantidad de agua; y se introducen los alfileres. Cualquiera que sea el tiempo que se les deje en este líquido no se estañan; pero en el momento que se introduce un pedacito de estaño, todos los alfileres que se hallan en contacto unos de otros, se estañan. Si sucede que un alfiler no toca con el estaño, no se cubre de este metal. En el momento se echa de ver que hay en este caso un fenómeno hidroléctrico, debido al contacto del estaño con el cobre. Se consigue también estañar los alfileres con el alumbre, sin necesidad de añadir el tártaro; pero en este caso toman un color blanco mate, semejante al que ofrece la plata cuya superficie ha sido afinada hirviéndola con tártaro. Se puede, por medio del procedimiento siguiente, estañar objetos pequeños de hierro, cobre y latón. Se mezcla alumbre, tártaro y sal común en las proporciones que hemos indicado, y se añade un poco de sulfato ó de cloruro estannoso; en seguida se toma una laminita de zinc, se la pone en contacto con el objeto que se quiere estañar, y se les introduce en el líquido. La operación queda terminada pasados algunos momentos, especialmente si el líquido está caliente. Si la superficie es mate, y se la quiere dar lustre, es preciso lavarla con agua y frotarla después con un lienzo. Este estañado impide el que los metales se oxiden al aire.

La utilidad que presenta el estaño para la construcción de diferentes utensilios de cocina es bien conocida (véase respecto á estas aleaciones del plomo con el estaño). Su poca solubilidad en los ácidos débiles hace que sea muy á propósito para construir platos y otros objetos; se usa también en las oficinas de farmacia para confeccionar los baños y capiteles de los alambiques. En medicina se administra bajo la forma de limaduras, como vermífugo; sus combinaciones con el cloro son del mayor interés en la tintorería.

12.^o DEL PLOMO.

(Plumbum.)

El plomo, así como el estaño y el cobre, es uno de los metales que se conocen desde la más remota antigüedad, tanto que se hace ya mención de él en los libros de Moisés. Se le halla en la naturaleza combinado ordinariamente con el azufre, constituyendo la *galena*; algunas veces se le encuentra también en estado de óxido y con bastante frecuencia formando sales.

Se obtiene el plomo en grande, principalmente en la extracción de la plata de la galena argentífera. En algunas localidades de Inglaterra, se explotó una galena que no contiene plata, y es de la que se obtiene el plomo más puro. El procedimiento que se sigue para su extracción es muy sencillo. Después de purificar la galena por medio del lavado, se la introduce en un horno de reverbero, que tiene la bóveda baja, y se la calienta hasta el rojo. El azufre se quema así como también una parte del plomo, pero como el oxígeno que existe es insuficiente para oxidar todo el metal, la porción que no se ha combinado con este gas se deposita en el fondo de la masa semi-fundida; se le calienta suavemente hasta que se haya quemado la mayor parte del azufre y después se aumenta el fuego á fin de que la masa entre en fusión, y el plomo reducido pueda dirigirse al fondo. Entonces se echan algunas paletadas de cal cáustica sobre las escorias fundidas, por cuyo medio se solidifican y se las puede separar; en seguida se vacía el plomo que ha quedado, á descubierto. Como que las escorias contienen mucho sulfato plúmbico, se las coloca en el horno y se las vuelve á fundir; en cuyo caso la cal se combina con el ácido sulfúrico, y el óxido plúmbico se reduce por los sulfuros metálicos que existen en las escorias; de suerte que se puede obtener aún cierta cantidad de plomo; pero este nuevo producto contiene hierro que le hace más duro. El óxido plúmbico que se forma cuando se afina la plata (véase pág. 129) se le reduce al estado metálico cuando la producción de este óxido es superior á los pedidos que se hacen de él. Para esto se le pone por capas con polvo de carbon, en un horno que tenga el hogar inclinado: el plomo corre por una canal practicada en el centro y se recune á medida que se reduce.

El plomo que se encuentra en el comercio contiene ordinariamente cobre y hierro y algunas veces indicios de plata. Para obtenerle perfectamente puro, es preciso principiar por privar al óxido plúmbico de la porcion de cobre que retiene con tenacidad. Segun Bischof, se consigue fácilmente este objeto, dejandole por algun tiempo en un vaso cerrado, en contacto con el carbonato amoniacal, que disuelve el cobre y se colora de azul. Se puede utilizar nuevamente la sal amoniacal, decantando el líquido, y destilándole para separar el óxido cúprico que se halla disuelto. Se lava el óxido plúmbico, se le disuelve en el ácido nítrico, y se averigua si contiene plata, vertiendo algunas gotas de una disolucion de cloruro plúmbico. Si se observa que precipita, se continúa añadiendo cloruro plúmbico hasta que deje de formarse mas precipitado; en seguida se filtra el líquido y se le concentra hasta un punto conveniente para que cristalice. Redisolviendo y cristalizando repetidas veces el nitrato plúmbico se le obtiene exento de las sales metálicas estrañas. Despues se pulveriza el nitrato, se le calienta en un crisol para desalojar el ácido nítrico y se le funde con un poco de flujo negro, por cuyo medio se reduce el plomo.

El plomo puro es de color gris azulado y muy lustroso; cuando se ha enfriado con lentitud, es tan blando que aunque los discos sean algo gruesos, se les puede doblar fácilmente casi del mismo modo que el cuero mojado. Tizna un poco, y deja sobre el papel y el lienzo una mancha semejante á la que produce el grafito. Segun Regnault, su calórico específico es $=0,0314$, y segun Dulong y Petit, $=0,0293$, El peso específico del plomo puro es de $11,445$, pero el del impuro solo es de $11,352$. No experimenta el menor aumento de peso cuando se le bate. Se le puede reducir á láminas delgadas, pero es poco tenaz. Un hilo del diámetro de cerca de línea y media se rompe cuando se suspende de él un peso de $32,059$ libras. Segun Creighton, el plomo fundido se solidifica á $+ 322\frac{1}{4}$ grados; en cuyo caso no se eleva la temperatura como sucede con el estaño y el bismuto. Segun Rudberg, se funde á $+ 325^\circ$, y á $+ 334^\circ$ segun Kupffer. Si se le calienta hasta el rojo blanco, hierve y principia á volatilizarse; cuando se le deja enfriar lentamente, cristaliza en pirámides de cuatro planos, y en octáedros regulares en los puntos salientes. El mejor disolvente del plomo es el ácido nítrico, pero si se le añade ácido sulfúrico no se disuel-

ve, por decirlo así, la menor porción de plomo: el ácido clorohídrico disminuye también la facultad disolvente del ácido nítrico; lo cual es debido á que en ambos casos se forman combinaciones muy poco solubles.

El átomo de plomo pesa 1294,498 y se representa por Pb.

ÓXIDOS DE PLOMO.

El plomo forma tres óxidos bien conocidos, que son: un subóxido, un óxido básico y un peróxido susceptible de hacer veces de ácido débil. Probablemente existe también, como veremos después, un grado de oxidación entre el óxido básico y el peróxido. La afinidad del plomo para el oxígeno no es tal, que al disolverse en los ácidos pueda descomponer el agua; pero cuando se le hierve con ácido clorohídrico, este se descompone en parte, y se forma cloruro plúmbico hasta tanto que el líquido se satura. Esta sal es tanto menos soluble cuanto más concentrado está el ácido; y aún un ácido débil solo disuelve una cantidad muy pequeña.

Cuando se espone el plomo al aire pierde al momento su lustre metálico, y toma un color gris oscuro que se llama comunmente gris de plomo, lo que se debe, según parece, á que se forma una capa sumamente delgada de óxido. Si el aire está perfectamente seco, conserva por bastante tiempo su lustre metálico, al paso que cuando está húmedo, no tarda en cubrirse de una película gris oscura. Según de Bonsdorff, cuando se introduce plomo brillante en agua airéada, pero exenta de ácido carbónico y perfectamente pura, se oxida inmediatamente, y forma á su alrededor como una especie de nebulosidad debida al hidrato de óxido plúmbico que se produce, del cual, una corta cantidad se disuelve en el líquido. Si el plomo de que se hace uso se halla ya cubierto de una capa de subóxido, el agua no le ataca, aun cuando se les deje en contacto por mucho tiempo.

Si el agua contiene aire y ácido carbónico, se forma un compuesto de carbonato y de hidrato de óxido plúmbico; cuando se introduce un pedazo de plomo cubierto de una capa de subóxido, pero que ofrezca un punto en que el metal se halla descubierto, se ve que el compuesto indicado se fija en este punto bajo la forma de

una vegetacion sedosa, la cual cuando se le toca se estiende tambien por toda la capa de subóxido. Pasado bastante tiempo, se observan en diferentes puntos manchas de óxido rojo (minio). La presencia de un carbonato alcalino en el agua no impide el que se forme esta vegetacion. El plomo se oxida tambien fundiéndole en medio de una corriente de gas oxígeno.

1.º *Subóxido de plomo.*

Se forma cuando se espone al aire el plomo metálico; en cuyo caso pierde poco á poco su lustre y se cubre de una pelicula de color gris azulado, que aumenta cada vez mas de intensidad. Si se espone el plomo á una temperatura elevada, pero inferior á la que se funde, esta pelicula aumenta de espesor, y termina por adquirir un color negro agrisado. Cuando se calienta el metal hasta la fusion, la pelicula se oxida en el mismo instante y toma un color amarillo pardusco. Se obtiene este subóxido en mayor cantidad cuando se somete el oxalato plúmbico á la destilacion seca; en este caso se desprende una mezcla de gas óxido y ácido carbónicos, y queda en la retorta un polvo de color gris oscuro: este método ha sido descubierto por Dulong. La existencia de este subóxido controvertida por bastante tiempo, ha sido puesta fuera de duda por las esperiencias de Boussingault, y sobre todo por las de Pelouze. Según este último químico, se obtiene este cuerpo de un modo seguro, introduciendo el oxalato plúmbico en una retortita, que se coloca en un baño apropiado, y espone á una temperatura de $+300^{\circ}$ hasta que no se desprenda mas gas.

El subóxido de plomo es un polvo negro aterciopelado, perfectamente homogéneo. Cuando se le tritura en un mortero con mercurio, este no separa nada de plomo, y si se le digiere con una solucion de azúcar, tampoco disuélve óxido plúmbico; esto es lo que refuta la objecion, segun la cual, el subóxido de plomo no seria mas que una mezcla íntima de metal en polvo y óxido plúmbico. Tanto los ácidos diluidos como los concentrados le descomponen instantáneamente; se disuelve óxido plúmbico y se separa plomo metálico en forma de copos ligeros de color gris; los cuales adquieren lustre metálico cuando se les comprime. El mismo efecto producen la potasa y sosa cáusticas. Si se calienta el subóxido de plomo en

vasos cerrados hasta que aparezca candente, se convierte en una mezcla de plomo y óxido plúmbico; la cual, despues que se ha enfriado, tiene un color verdoso, debido á la mezcla del color amarillo del óxido con el oscuro del plomo. Cuando se halla espuesto al aire y se le calienta en un punto, se inflama y continúa quemándose como la yesca, hasta tanto que se trasforma todo él en óxido plúmbico. Humedeciéndole con un poco de agua, principia á absorber el oxígeno del aire, se calienta sensiblemente y por último se convierte en hidrato de óxido plúmbico.

El subóxido de plomo está compuesto de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Plomo	96,281.	2
Oxígeno	3,719.	1

Peso atómico, =2689,997; fórmula, =PbO ó Pb. Segun lo que hasta el dia sabemos, no se combina con los ácidos: 2 átomos de oxalato plúmbico producen 1 de subóxido, 3 de ácido carbónico y 1 de óxido carbónico; estos dos últimos cuerpos se desprenden en estado de gas.

2.º *Oxido plúmbico.*

Se obtiene cuando se funde el plomo en contacto con el aire, ó cuando se disuelve dicho metal en el ácido nítrico, se evapora la disolucion hasta sequedad y se calcina el residuo en un crisol de platino. Mas para que resulte este óxido perfectamente puro es preciso tomar ciertas precauciones: el nitrato plúmbico neutro ataca siempre un poco al platino; lo que hace que el óxido de plomo contenga óxido de platino: verdad es que este existe en tan corta cantidad, que se puede despreciar en la mayor parte de los casos; pero casi siempre fácil de descubrir. Si el crisol fuese de porcelana, el óxido plúmbico pudiera apoderarse, durante la fusion, de gran parte de los elementos que le constituyen. Para obtener el óxido plúmbico perfectamente puro, se pulveriza el óxido platinifero; se le mezcla con un peso igual de nitrato plúmbico y se les hierva con agua hasta que se forme una sal básica. Se disuelve esta sal en una gran masa de agua hirviendo (lo que se efectúa con dificultad); y se filtra la disolucion sin que disminuya su tem-

peratura ; por el enfriamiento se deposita la sal básica bajo la forma de unos granitos cristalinos. La porcion de sal que no se ha disuelto se hierve repetidas veces con la primera disolucion, hasta que se convierta completamente en sal básica cristalizada. Hecho esto, se toma una corta cantidad de esta sal, se forma una pasta blanda, se cubre con ella el interior de un crisol de platino y se la deseca. Sin embargo, es mucho mejor mezclar las aguas madres que quedan con una disolucion de nitrato plúmbico, por cuyo medio se precipita una nueva cantidad de sal básica, en forma de copos, la que despues de lavada se emplea para cubrir el interior del crisol, porque adhiere de un modo mas sólido que la sal granuda. Antes de desecar esta última, se la comprime fuertemente, de manera que despues de desecada forme una especie de torta, la cual se divide en fragmentos que se introducen en el crisol embadurnado y seco. Se tapa este, y se le calienta á la llama de una lámpara de alcohol de mecha circular, hasta que todo el ácido nítrico se haya descompuesto ; debe procurarse que la masa no se caliente hasta el punto de fundirse. Cuando se ha enfriado el crisol, el óxido plúmbico que se obtiene forma una masa de color amarillo de canario. En seguida se sacan los fragmentos con precaucion y se les separa de la capa con que se ha cubierto el crisol, que pudiera adherirles, en razon á que esta contiene siempre platino. Se hace uso de la sal básica porque no se funde como la neutra.

El óxido plúmbico es amarillo, pero tiene un viso amarillo rojizo ó casi rojo ; el polvo es de color amarillo rojizo. Las sales plúmbicas que se descomponen por la accion del fuego sin fundirse, como por ejemplo, el subnitrato y el oxalato, dan un óxido pulverulento, de un hermoso color amarillo de azufre, que pasa al rojo por la trituracion; el cual se denominaba antiguamente *masicot*. Houtou-Labillardiere disolvió el óxido plúmbico en una solucion de sosa cáustica, la que abandonó por algunos meses á la accion del aire, y observó que el óxido habia cristalizado en dodecaedros regulares, blancos y semi-transparentes ; los cuales no se alteraban por la accion del calor rojo, y por consiguiente no contenian agua: examinando estos cristales vió que no eran otra cosa que óxido plúmbico puro. Segun Payen, se obtienen estos cristales octaédricos perfectamente diáfanos é incoloros, vertiendo

en una disolucion diluida de acetato plúmbico un exceso considerable de amoniaco cáustico, tapando el vaso y abandonando el liquido á sí mismo por espacio de algunos dias; conviene colocarle en un sitio en que se halle espuesto á la luz radiante. Segun Mitscherlich, se obtienen tambien estos cristales incoloros, saturando en caliente una solucion diluida de hidrato potásico con la mayor cantidad posible de óxido plúmbico y dejando el liquido en reposo se forma igualmente esponiendo al aire una solucion concentrada de óxido plúmbico en el hidrato potásico, á fin de que absorba insensiblemente el ácido carbónico. Becquerel ha obtenido estos cristales por la via seca, disolviendo el óxido plúmbico, por medio de la fusion, en el hidrato potásico, como ya indiqué al hablar del óxido cúprico, enfriando la masa con lentitud y tratándola despues por el agua; en cuyo caso queda el óxido plúmbico bajo la forma de cubitos y de tablas cuadradas. Mitscherlich, que ha examinado con la mayor exactitud la forma cristalina del óxido plúmbico, ha hecho ver, que los cristales de este cuerpo no pertenecen al sistema regular, si bien se aproximan mucho. Estos cristales se derivan de un octaedro á base romboidal, y tienen la misma forma cuando se les obtiene por medio de la disolucion que por la fusion. El óxido plúmbico procedente de la afinacion del plomo argentifero, en cuya operacion se enfria con lentitud, se convierte ordinariamente en laminitas rojizas, y se encuentra bajo esta forma en el comercio; en este caso se conoce con el nombre de *litargirio*. El que se solidifica primero forma masas de color amarillo, sensiblemente cristalinas, que dan un polvo rojizo semejante al del litargirio rojo. Los mismos cambios de color se producen tambien por la via húmeda. Segun ha observado Mitscherlich, cuando se enfria una lejía de potasa saturada de óxido plúmbico á la temperatura de la ebulicion, se deposita una parte del óxido disuelto bajo la forma de laminitas amarillas. Si la disolucion no está completamente saturada, solo despues que se ha enfriado el liquido es cuando se depositan primero las laminitas amarillas y por último las rojas. Mitscherlich ha hallado que se puede obtener aún el óxido rojo en mayor cantidad vertiendo la disolucion concentrada de una sal de plomo en una masa pastosa é hirviendo, formada de hidrato cálcico y agua; se mantiene esta masa á la temperatura de la ebulicion hasta que el óxido plúmbico que se precipita se convierta en

un polvo pesado y rojo, que se halla mezclado con un exceso de hidrato cálcico, el cual, despues de enfriado, se puede separar fácilmente por medio de la dilucion y decantacion. Segun Calvert, cuando se satura en caliente una solucion de sosa cáustica que señale de 40 á 45° en el areómetro con óxido plúmbico, y se la deja enfriar con lentitud, el óxido se deposita bajo la forma de unos cristales casi cúbicos, de color de rosa. Segun dicho químico, echando el óxido plúmbico en polvo sobre el hidrato sódico fundido, se vuelve instantáneamente casi tan rojo como el minio, y conserva este color despues de enfriado. Estos óxidos rojos contienen la misma cantidad de oxígeno que el amarillo, y cuando se les reduce á polvo presentan el mismo color que el litargirio. Si se esponen los cristales de color de rosa á el calor rojo, se vuelven amarillos por el enfriamiento, pero sin variar su forma cristalina. Mientras no haya mas datos que los simples cambios de color, no pueden atribuirse estas variaciones á modificaciones isoméricas. Por lo demas, el óxido plúmbico muda de color por la acción del calor; toma un color rojo oscuro y adquiere el primitivo cuando se enfria.—El óxido plúmbico se funde á un calor rojo vivo, y produce una masa algunas veces trasparente, que tiene un color rojo de ladrillo, y se divide con facilidad en laminitas cristalinas, algo flexibles. Espuesto á una temperatura mas elevada, se reduce parte del óxido, y el plomo metálico se reúne en el fondo del vaso; esto es lo que sucede especialmente cuando se funde el óxido plúmbico á un calor muy intenso, en los crisoles de plata ó de platino. Atrae lentamente el ácido carbónico de la atmósfera, razon por la cual hace tanta mas efervescencia cuando se disuelve en los ácidos, quanto mayor es el tiempo que ha trascurrido á su preparacion.

Segun las esperiencias de Guyton-Morveau, el óxido plúmbico es soluble en el agua destilada, pero insoluble en la que contiene el menor indicio de una sal. La solucion acuosa tiene la propiedad de restablecer el color azul del papel de tornasol enrojecido, y contiene $\frac{1}{12000}$, segun Yarke, y $\frac{1}{7000}$, segun de Bonsdorff, de óxido plúmbico. Toma un color pardusco cuando se la trata por el gas sulfido hidrico, y se enturbia por el ácido sulfúrico. Por el con-

trario, el agua de fuente que contiene algunas sales, no disuelve el plomo.

Si se precipita una disolucion de nitrato ó acetato plúmbico por otra de hidrato potásico, y se digiere el precipitado con un ligero exceso del mismo hidrato, este separa todo el ácido á la subsal que se ha formado, y disuelve una corta porcion de óxido: el residuo que queda es *hidrato plúmbico*, que tiene un color blanco. Tanto cuando se le lava como despues de esta operacion se le debe preservar del contacto del aire, porque absorbe con facilidad el ácido carbónico. Puede experimentar una temperatura de $+ 100^{\circ}$ sin que varíe de color ni pierda el agua; pero si se eleva un poco mas la temperatura, se desprende el agua, y el óxido toma un color rojo, que se vuelve amarillo por el enfriamiento.

El óxido plúmbico se combina con los álcalis y las tierras. Las combinaciones que forma con la potasa y con la sosa son cristalizables: 11 partes de potasa y 13 de sosa disuelven 1 de óxido plúmbico. La disolucion es amarillenta, y si se la evapora produce unas laminitas cristalinas. La disolucion de carbonato plúmbico es incolora. Cuando se hierve el óxido plúmbico con una lechada de cal, esta disuelve un poco del primero: se usa esta disolucion para teñir el pelo de negro. Si se evapora el líquido en un aparato destilatorio, el compuesto cristaliza en agujitas que contienen $\frac{1}{10}$ de óxido plúmbico. El compuesto que forma este óxido con la barita es incristalizable. Cuando se calienta el óxido plúmbico con las tierras ó con los óxidos metálicos, se obtienen vidrios que se funden á una temperatura bastante inferior á la que lo verifica el cristal ordinario. Me ocuparé mas estensamente de esto al tratar del silicato plúmbico.—La facilidad con que se funde el óxido plúmbico y disuelve las tierras, es la causa de que agujeree los crisoles. Los químicos antiguos hicieron numerosas investigaciones con objeto de descubrir una materia que fuese á propósito para formar crisoles inatacables por este óxido; las que han dado por resultado que no hay sustancia alguna que resista perfectamente; pero que los crisoles que oponen mas resistencia á su accion disolvente son los que se preparan con arcilla groseramente pulverizada, bien cocida y exenta de hierro; por lo comun se les enrojece antes de hacer uso de ellos.—Según Wöhler, se obtiene un compuesto de óxido plúmbico y de óxido argéntico, vertiendo gota á gota una mezcla de ni-

trato argéntico y de nitrato plúmbico en esceso en una solucion de potasa cáustica, la cual disuelve el esceso de óxido plúmbico. El compuesto que resulta es amarillo, se ennegrece á la luz solar, desprende gas oxigeno cuando se le calcina y deja una mezcla de óxido plúmbico y plata reducida. Contiene en 100 partes, 34,2 de óxido argéntico y 65,8 de óxido plúmbico, ó 1 átomo del primero y 2 del segundo.

El óxido plúmbico se compone de :

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Plomo	92,83.	: 1
Oxigeno	7,17.	1

Peso atómico, = 1394,498 ; fórmula, = PbO ó Pb. Es una base salificable muy enérgica. El hidrato contiene 3,876 por ciento de agua = $2\text{Pb} + \text{H}$. Segun esto, el óxido plúmbico se halla en el mismo grado de saturacion que en el compuesto de óxido argéntico que acabamos de indicar. Payen pretende haber hallado un hidrato de óxido plúmbico, en el que existe 5,1 por ciento de agua = Pb^3H^2 ; mas esto no se halla comprobado.

3.º *Sobreóxido plúmbico.*

Se obtiene, como el sobreóxido de plata, poniendo en contacto los polos de una pila eléctrica con la disolucion de una sal plúmbica : el sobreóxido se deposita en el polo positivo, bajo la forma de unas masas mamelonadas de color pardo-negruzco y brillantes. Se consigue prepararle con mas facilidad por medio del minio, que es un óxido mas oxigenado que el anterior, el cual se encuentra en el comercio, pero contiene menos oxigeno que el que se necesita para formar el sobreóxido. Para esto se deslie el minio en polvo en mucha agua, y se agita bien la mezcla ínterin se hace pasar una corriente de cloro ; ó bien se le digiere con ácido nítrico puro y diluido. En el primer caso se forma cloruro plúmbico, y en el segundo nitrato de la misma base que queda disuelto en el líquido, en tanto que el sobreóxido plúmbico permanece sin disolver. Por el primer procedimiento se obtiene en mayor cantidad, pero no se le priva tan fácilmente del cloruro como del nitrato plúmbico ; por

cuya razon se da generalmente la preferencia al último método. Si se ha empleado la cantidad suficiente de ácido, todo el minio se trasforma en óxido y en sobreóxido plúmbicos. Se decanta el nitrato plúmbico, y se lava con agua hirviendo el polvo que queda; el cual, despues de desecado, tiene un color pardo oseuro. Segun Becquerel, cuando se tiene fundida por bastante tiempo una mezcla de óxido plúmbico é hidrato potásico, se deja enfriar la masa con lentitud y despues se la trata por el agua, se halla entre las materias que no se han disuelto sobreóxido plúmbico negro bajo la forma de tablas hexagonales.—El sobreóxido plúmbico tiene un color pardo oscuro casi negro, que se vuelve más claro con el trascurso del tiempo. Conduce la electricidad y es uno de los electromotores negativos mas poderosos, tanto que, segun Rosenschild, excede respecto á esto á el oro y el platino. Cuando se calienta deja desprender oxígeno y se convierte en óxido plúmbico amarillo. En contacto con el amoniaco se reduce y se forma agua y nitrato plúmbico. Con el ácido nitroso produce tambien esta última sal. Si se le tritura con $\frac{1}{8}$ ó $\frac{1}{6}$ de azufre, se inflama. Cuando se le trata por el ácido clorohidrido, se produce gas eloro y cloruro plúmbico. Si se toma con las manos una corta porcion, especialmente si están algo húmedas, esparce un olor muy desagradable, análogo al del eloro y al del sobreóxido hidrico, que persiste por bastante tiempo; lo que es debido á que el ácido libre y la sal comun, que hacen parte de la materia de la traspiracion, actúan simultáneamente sobre él y le descomponen. Chevreul ha observado que cuando se calienta en un crisol de platino potasa y vidrio que contenga óxido plúmbico, este último se convierte en plomo metálico, que se une á el platino, y en sobreóxido plúmbico que queda bajo la forma de unos granos cristalinos, cuando se disuelve la masa en agua. Usase el sobreóxido plúmbico en las análisis químicas para separar el gas ácido sulfuroso de otros gases; absorbe este gas con suma facilidad y se forma sulfato plúmbico. Segun Vogel, cuando se le introduce en una atmósfera de ácido sulfuroso puro, se calienta hasta el rojo.

Segun Fremy, se combina por la via seca con las bases salificables. Si se le funde en un crisol de plata con un exceso de hidrato potásico ó sódico se une á estos, y cuando se disuelve la masa, despues de enfriada, en un poco de agua y se evapora la disolucion,

se depositan unos cristales que están constituidos por la combinación potásica ó sódica; los cuales solo se forman cuando existe en el líquido un exceso considerable de álcali. Tratando la sal cristalizada por el agua se descompone, queda por residuo la mayor parte del sobreóxido plúmbico, y el álcali en bastante exceso. Si se diluye esta disolución en mucha agua, toma un color rojo oscuro, y al poco tiempo se precipita el sobreóxido plúmbico. Atendiendo á esta propiedad es por lo que Fremy da al sobreóxido plúmbico el nombre de *ácido plúmbico*. Cuando se calcinan á un calor suave y en contacto con el aire los compuestos de óxido plúmbico con las bases insolubles, sucede, según dicho químico, que el óxido se sobreoxida, y se obtiene una combinación formada por el sobreóxido plúmbico y la base empleada.

El sobreóxido plúmbico se compone de:

En cien partes.

En átomos.

Plomo	86,62	1
Oxígeno	13,38	2

Peso atómico, =1494,498; fórmula, = PbO^2 ó Pb. Según Fremy, su capacidad de saturación como ácido es =6,69, ó la mitad del oxígeno que contiene.

Minio.

El minio es una materia colorante roja que se vende en el comercio, la cual se encuentra, aunque rara vez, en el reino mineral. Para prepararle en grande se toma el óxido plúmbico levigado, se le calcina hasta el rojo naciente en hornos particulares, se interceptan todas las corrientes de aire, se separa el fuego y se le deja enfriar en el mismo horno. Cuanto más lento es el enfriamiento, tanto mejor marcha la operación. Cuando la temperatura ha disminuido hasta cierto punto, el óxido plúmbico se oxida á espensas del aire; pero es preciso que el horno se vaya enfriando con suma lentitud, á fin de que esta temperatura dure por todo el tiempo que es necesario para que el óxido plúmbico se convierta totalmente en minio. Es algo difícil el conducir esta operación de modo que todo el óxido se transforme en minio; hé aquí por qué algunas veces hay que volverle á reducir á polvo fino por medio de la dilución y suspensión, y calcinarle de nuevo. Para esponderle en

el comercio solo se desea que resulte con el color que le es propio; pero como compuesto químico, es preciso privarle del óxido plúmbico que no se ha sobreoxidado completamente, lo que se consigue con facilidad digiriéndole á un calor suave con una disolucion un poco diluida de potasa ó sosa cáusticas, que disuelven el óxido plúmbico sin atacar el compuesto rojo. No puede hacerse uso de los ácidos diluidos, ni aun del ácido acético, porque obran al mismo tiempo sobre el minio, el cual toma un color pardo por el sobreóxido que se produce.

Segun Levot, se puede preparar tambien el minio por otros procedimientos. Se calientan 4 partes de óxido plúmbico bien triturado, con 1 de clorato potásico; por cuyo medio el óxido se convierte en sobreóxido. Si lo que se desea obtener es este último cuerpo, se suspende la operacion y se lava el producto con agua hirviendo. Pero por el contrario, si se le continúa calentando hasta el rojo naciente, se desprende gas oxígeno; cuando cesa la produccion de este gas, la masa se espesa y se halla convertida en minio. Sin embargo, debe dejarse este cuerpo espuesto al fuego hasta tanto que se observe principia á descomponerse en los bordes, á fin de de asegurarnos de que no queda sobreóxido. En seguida se separa la sal por medio del agua, y se hierva el minio con una disolucion débil de hidrato potásico, á fin de estraer el óxido plúmbico que pudiera haberse formado. El producto que se obtiene, despues de bien lavado, constituye un polvo fino, de un hermoso color rojo anaranjado.—Se puede preparar tambien el minio hirviendo el sobreóxido plúmbico con una solucion de óxido plúmbico en la potasa, hasta que se forme un polvo de color rojo de ocre; este polvo contiene ordinariamente un poco de sobreóxido, del que se le priva digiriéndole con una solucion de ácido oxálico; el cual descompone el sobreóxido y forma oxalato plúmbico que se separa por medio de una lejía alcalina. El minio así obtenido tiene un color rojo oscuro, á causa de que es mas compacto y presenta algunos puntos cristalinos.

El minio tiene un hermoso color rojo claro particular. Cuando se le calienta fuertemente, pierde parte del oxígeno y se convierte en óxido plúmbico, que despues de enfriado se presenta de color amarillo. Mientras se halla espuesto al fuego tiene un color oscuro, y por último se vuelve negro, pero le adquiere nuevamente rojo

si se le deja enfriar antes de que se descomponga. Los ácidos le convierten en óxido plúmbico que se disuelve, y en sobreóxido que se separa; sin embargo, se exceptúa el ácido acético concentrado, el cual se combina con el minio y forma una sal blanca, soluble en un exceso del mismo ácido concentrado. La disolución es incolora, pero al poco tiempo principia á tomar un color pardo y á depositar sobreóxido, lo que se efectúa inmediatamente cuando se la diluye en agua.

Segun las análisis de Dumas, el minio se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Plomo.	90,662.	3
Oxígeno.	9,338.	4

Peso atómico, = 4283,494. Dumas le considera como formado de 2 átomos de óxido y 1 de sobreóxido; ó, en cien partes, de 65,110 del primero y 34,890 del segundo, = Pb^2Pb ; cuya composición es la mas generalmente admitida. Pero la combinación de 3 átomos de radical con 4 de oxígeno, se observá tambien en otros varios

metales cuya composición racional se puede espresar por $R + \overset{\cdot\cdot\cdot}{R}$, designando por R el radical. Como el sobreóxido plúmbico no es soluble en el ácido acético y si el minio, parece verosímil que este cuerpo no contenga el sobreóxido enteramente formado, sino que sea otro grado mayor de oxidación, soluble en el ácido acético, pero descomponible por la acción de los ácidos en óxido y en sobreóxido plúmbicos; en cuyo caso este óxido estaria compuesto de 2 átomos de plomo y 3 de oxígeno.

Segun las esperiencias de Winckelblech, parece ser que se puede aislar este óxido. El indicado químico disolvió el hidrato plúmbico recién precipitado en una lejía de potasa cáustica y mezcló el líquido con una disolución de clorito sódico exento de cal. La mezcla permaneció diáfana por algunos minutos, pero despues principió á enturbiarse y á depositar un polvo sumamente fino, de color amarillo rojizo, el cual, despues de lavado y desecado, retenia tenazmente cierta cantidad de agua. Tratando este polvo por los ácidos sulfúrico, nítrico y acético, se descompuso en óxido y en sobreóxido, y con los ácidos oxálico y fórmico, produjo gas ácido carbónico y oxalato ó formiato plúmbicos. Puesto en contacto con el ácido

clorohídrico concentrado, formó un clorido soluble de color amarillo, que al poco tiempo principió á desprender gas cloro y á depositar cloruro de plomo; pero mezclando inmediatamente este clorido con un exceso de hidrato potásico, abandonó el óxido intacto, y no se redisolvió en la potasa. Descomponiéndole por la calcinación se halló que en cien partes contenía 3,46 de oxígeno y 96,54 de óxido plúmbico amarillo, lo que está enteramente conforme con la composición siguiente:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Plomo	89,62	2
Oxígeno	10,38	3

Peso atómico, = 2888,996; fórmula, = PbO^3 ó Pb . Por consiguiente, estas esperiencias demuestran, segun parece, que Winckleblech ha conseguido efectivamente obtener el sesquióxido plúmbico que se supone existir en el minio, así como el clorido correspondiente.

El minio se compone, segun esto, en cien partes, de 32,555 de óxido y 67,445 de sesquióxido, = $\text{Pb} + \ddot{\text{Pb}}$, lo que está enteramente conforme con otras muchas combinaciones análogas, que están formadas de 3 átomos de metal y 4 de oxígeno.

Houtou-Labillardiere ha descrito un óxido plúmbico rojo cristalizado, que se formó accidentalmente en un horno en que se fabricaba minio. Descomponiendo este producto cristalino por el ácido nítrico solo dejó por residuo la cuarta parte de su peso de sobreóxido plúmbico, lo que se halla conforme con una combinación de

2 átomos de óxido y de 1 de sesquióxido plúmbico = $2\text{Pb} + \ddot{\text{Pb}}$.

SULFUROS DE PLOMO.

El plomo se une á el azufre en varias proporciones: la combinación que mejor conocemos es la que constituye el *sulfuro plúmbico*; la cual se encuentra en la naturaleza y se presenta por lo común cristalizada en cubos. Los mineralogistas la han dado el nombre de *galena*. Su peso específico es de 7,585.

Se obtiene artificialmente este mismo compuesto fundiendo el plomo con el azufre. Al combinarse estos cuerpos, la mezcla se enrojece débilmente y se obtiene una masa porosa, de color gris, en

la que existen indicios de hidrógeno, la cual, despues de haberla espuesto en vasos cerrados á un calor rojo blanco, aparece de tectura cristalina y con un hermoso lustre metálico. Se funde á una temperatura muy elevada, en cuyo caso principia á sublimarse. Se encuentran con frecuencia en los escombros de los hornos en que se ha fundido el sulfuro de plomo en grande, unos cristales cúbicos muy hermosos de este compuesto, los cuales han sido formados por una sublimacion análoga.—Cuando se funde el óxido plúmbico con azufre, se obtiene una mezcla de sulfato y sulfuro plúmbicos.

Se prepara el sulfuro plúmbico por la via húmeda, haciendo pasar una corriente de gas sulfido hidrico por la disolucion de una sal plúmbica cualquiera. El precipitado que se forma en un principio, y que se halla en suspension en el líquido, tiene un color pardusco; pero cuando se reune es perfectamente negro (1).

El sulfuro plúmbico es una sulfobase muy enérgica. Es enteramente insoluble en los álcalis; el ácido nítrico le descompone con facilidad; se forma nitrato y sulfato plúmbicos, y queda en libertad cierta cantidad de azufre. El ácido clorohidrico concentrado é hirviendo le disuelve con desprendimiento de gas sulfido hidrico. Si se le funde con carbonato potásico, se obtiene, segun Berthier, la mitad del plomo; pero cuando se añadé á la vez de 10 á 15 por ciento de hierro, se separa completamente el plomo.

El sulfuro plúmbico está compuesto de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Plomo	86,55	1
Azufre	13,45	1

Peso atómico, =1495,663 ; fórmula, =PbS ó Pb.

(1) Antiguamente se solia añadir plomo á los vinos agrios á fin de privarles de la acidez, lo que se reconocia por medio de un reactivo que se denominaba *licor de prueba*; el cual era una disolucion de sulfuro de calcio precipitada por un ácido puesto en exceso, filtrada y conservada en un frasco bien tapado. En este estado se la podia considerar como una agua acidulada saturada de gas sulfido hidrico. Cuando se la mezclaba con el vino le hacia tomar un color negro en caso de contener plomo; el ácido libre impedia que el sulfido hidrico obrase sobre el hierro.

Segun las esperiencias de Bredberg, el plomo forma dos grados inferiores de sulfuracion. Se prepara el *subsulfuro plumboso* mezclando exactamente 25 partes de galena finamente pulverizada con 21,6 de plomo reducido á granalla y fundiendo ambos cuerpos en un crisol de carbon. Se obtiene un boton de color aplomado algo oscuro, que se puede cortar con un cuchillo, en cuyo caso presenta una fractura granuda. Segun dicho químico, se compone, en cien partes, de 3,818 de azufre, es decir que 100 partes de metal se hallan combinadas con 3,96 de dicho cuerpo; cuya cantidad de azufre equivale á la cuarta parte de la que contiene el anterior. Por consiguiente, este subsulfuro está formado de 4 átomos de plomo y 1 de azufre= Pb^4S .

Se obtiene el *subsulfuro plúmbico* mezclando las mismas sustancias en las mismas proporeiones y fundiendo la mezcla con borax en un crisol de Hesse. Se presenta bajo la forma de una masa fundida; la cual se aplasta un poco cuando se la golpea con un martillo. Su fractura es laminosa y cristalina. Contiene 7,207 por ciento de azufre: 100 partes de plomo se hallan combinadas con la mitad de azufre del que existe en la galena. Está formado de 2 átomos

de plomo y 1 de azufre= Pb^2S ó Pb .

Bredberg esplica la formacion de estos dos sulfuros admitiendo que en el primer caso se volatiliza plomo, hasta que queda una combinacion que no abandona mas; al paso que en el segundo el metal se oxida y se disuelve en el borax, hasta que queda una combinacion que resiste á la accion disolvente de este último cuerpo. Segun este químico, estos grados de sulfuracion del plomo y los subsulfuros correspondientes de algunos otros metales, como por ejemplo, los de hierro y cobre, se encuentran en los sulfuros metálicos que se forman en las fábricas de fundiecion mientras se extrae el cobre, el plomo y la plata.

Los grados superiores de sulfuracion del plomo (persulfuros) son poco conocidos. Si se espone el sobreóxido plúmbico rojo ó pardo, á la accion del gas sulfido hidrico, se obtienen combinaciones de plomo con mayor cantidad de azufre, las cuales no han sido todavía examinadas. Cuando se mezcla la disolucion de una sal plúmbica con otra de quintisulfuro de potasio, se forma en el primer instante un precipitado que tiene un hermoso color rojo de san-

gre, el cual se descompone al poco tiempo en medio del líquido y se vuelve negro. El precipitado de color rojo es una combinación de plomo con mayor cantidad de azufre, cuyo exceso se separa á poco de haberse formado; de suerte que queda sulfuro plúmbico de color negro, mezclado con azufre.

Fosfuro de plomo.

Es bastante difícil combinar el plomo con el fósforo por medio de la fusión, á causa de que la mayor parte de este último se volatiliza á el calor rojo. Si se mezcla una disolución alcohólica ó etérea de fósforo con otra de una sal de plomo, se forma un precipitado negro que es fosfuro de plomo. Se obtiene este mismo compuesto haciendo atravesar una corriente de gas fosfuro de hidrógeno por la disolución de una sal plúmbica; pero la afinidad que une á estos cuerpos es tan débil, que cuando se espone el fosfuro al fuego la mayor parte del fósforo se volatiliza antes que la masa entre en fusión. El fosfuro que ha sido fundido contiene muy poco fósforo; es algo mas blanco que el plomo y se le puede cortar con un cuchillo pero se rompe cuando se le golpea con el martillo.

Carburo de plomo.

El carbono se combina fácilmente con el plomo en el momento en que este último se reduce. Si se mezcla óxido plúmbico con polvo de carbon y se calcina la materia en un crisol tapado, se obtiene un polvo negro que es carburo de plomo. Cuando se caliente este carburo en un crisol destapado, se enciende y quema sin llama; en cuyo caso se oxida el carbono y el plomo se separa bajo la forma de globulitos metálicos. Calentando el cianuro plúmbico en vasos cerrados, se obtiene tambien carburo de plomo y se desprende gas nitrógeno. Los residuos que proceden de la destilación seca de las sales plúmbicas que están constituidas por un ácido vegetal, son tambien carburo de plomo, el cual á veces es pirofórico.

Boronitruro de plomo.

Hasta el presente no se conoce combinación alguna del plomo con el hidrógeno, el nitrógeno y el boro; pero Balmán ha descubier-

to un compuesto de dicho metal con el nitruro de boro, que se obtiene mezclando 3 átomos de cianuro plúmbico con 2 de ácido bórico anhidro, calcinando la materia á el calor rojo blanco en un crisol bien tapado, digiriéndola despues con ácido nítrico, lavándola y desecándola. Es un cuerpo pulverulento, de color blanco, insoluble en el agua régia y en los disolventes alcalinos; tiene la misma estabilidad que los compuestos de potasio y de plata, de que ya hemos hablado.

Aleaciones de plomo.

El plomo se combina fácilmente con la mayor parte de los metales. Cuando se le funde con la cuarta parte de su volúmen de *potasio*, forma una masa salina, quebradiza, de testura fino-granosa, la cual se descompone con facilidad en contacto con el aire ó el agua. Si se le funde con la cuarta parte de su volúmen de *sodio*, se combina con desprendimiento de luz, y produce un glóbulo metálico azulado y maleable, que el agua y el aire descomponen con lentitud. Si la cantidad de sodio es un tercio del volúmen del plomo se forma una masa no maleable, que se descompone con facilidad. Se pueden preparar tambien estas aleaciones fundiendo el plomo con los sobretartratos alcalinos, pero en este caso la cantidad que contienen del metal alcalino es muy pequeña.

El plomo y el *selenio* se combinan con desprendimiento de luz, y producen una masa porosa, de color gris claro, la cual no se funde á el calor rojo. Es blanda, y toma cuando se la pulimenta un color blanco argentino. Si se la calienta á fuego desnudo, se desprende primero un poco de selenio; despues, cuando la temperatura es mayor, se volatiliza seleniuro de plomo bajo la forma de un humo espeso, y el residuo se funde á un calor mas fuerte. Si se tuésta el seleniuro de plomo al soplete sobre un carbon; se trasforma poco á poco en subselenito plúmbico, el cual penetra instantáneamente en el carbon y queda una pelicula con lustre argentino, que es seleniuro plúmbico reducido. El plomo puro se combina á una temperatura elevada con una corta cantidad de seleniuro plúmbico, por cuyo medio toma un color mas blanco y disminuye su fusibilidad y ductilidad. Se encuentra el seleniuro plúmbico en Hartz, y en las minas de cobre de Atwidaberg y de Fahlun, en las que existe en corta cantidad, en la galena cúbica y concoidea. El seleniuro de Harz es muy parecido á la galena.

La aleacion de *teluro* y plomo ó sea el *teluro de plomo* constituye un mineral que se halla en Nagyag; en la Transilvania, y en la mina Savodinsky, en el Altaï. Es muy parecido á la galena, con la diferencia de que su lustre es mas argentino. Contiene 1 átomo de cada elemento= Pb Te .

Cuando se funde el plomo con el *arsénico* resulta una masa metálica quebradiza, de testura laminosa, que contiene próximamente una décimasesta parte de arsénico. Para que la granalla de plomo resulte mas redonda, se añade á este metal un poco de arsénico. En Southwark, en Inglaterra, es donde se prepararon por primera vez los perdigones, haciendo caer el metal bajo la forma de globulitos desde lo alto de una torre. Antes de esta época se le echaba en el agua haciéndole atravesar por las mallas de un tamiz. Los perdigones mas hermosos y mas redondos se fabrican en un pozo de la mina de Fahlun, en el que se echa el metal fundido. Para obtener el arseniuro de plomo que se necesita para esta operacion, basta fundir este metal con ácido arsenioso; por cuyo medio se forma arseniato y arseniuro plúmbicos.

El *tungsteno* se combina con el plomo. Cuatro partes de este último metal y una de tungsteno forman una aleacion de color pardo oscuro, que apenas tiene lustre. Es porosa y poco maleable, pero se reduce fácilmente á laminitas. Una corta cantidad de *molibdeno* da mas blancura al plomo, al paso que si es mayor le vuelve negro y quebradizo.

Partes iguales de plomo y *antimonio* forman una masa porosa y frágil; con un tercio de antimonio produce una aleacion maleable, pero porosa y dura; con una cuarta parte de este metal hasta una décima sesta, forma la combinacion que se usa comunmente para fundir los caractéres tipográficos. Algunas veces se añade á esta aleacion un poco de zinc ó de bismuto.

Al tratar de los metales nobles he hablado ya de las combinaciones que forman con el plomo.

Fundiendo una parte de *iridio* con ocho de plomo se obtiene una aleacion maleable, que es mas dura que este último metal; cuando se la copela, queda el iridio bajo la forma de un polvo grosero de color oscuro.

El *mercurio* se combina fácilmente con el plomo, y forman una amalgama cristalizabile, que tiene un peso específico superior al de

los dos metales aislados. La amalgama formada de tres partes de mercurio, una de plomo y otra de bismuto es tan líquida que se la puede pasar al través de una gramuza del mismo modo que el mercurio puro.

El plomo se combina difícilmente con el *cobre*, y solo lo verifica al calor rojo blanco: para que la aleacion no se descomponga, es preciso vaciarla y enfriarla con prontitud. Si se la calienta despues hasta la temperatura á que el plomo se funde, este se separa y queda el cobre casi puro bajo la forma de una masa porosa. Cuando la mezcla contiene plata, esta es arrastrada por el plomo. Una corta cantidad de este último, metal quita á el cobre su maleabilidad, y por consiguiente le hace impropio para alearle con el oro. El cobre que se estrae en Fahlun y en Atwidaberg contiene casi siempre un poco de plomo, que procede de la galena diseminada en el mineral de cobre.

Combinando el plomo con el *bismuto* se obtiene un boton metálico de color gris oscuro, que es maleable mientras que la cantidad de bismuto no escede de la del plomo. Este metal se vuelve mas tenaz por medio del bismuto, y Muschenbroek ha hallado que una aleacion compuesta de tres partes de plomo y dos de bismuto era diez veces mas tenaz que el plomo puro. Segun Rudberg, la aleacion de plomo y bismuto se solidifica á $+129^{\circ}$. Del mismo modo que la aleacion de estaño y bismuto de que ya hemos hablado, tiene diferentes puntos de separacion, segun las proporciones en que existen ambos metales. Este químico no ha determinado las cantidades respectivas de la aleacion, que sin tener punto de separacion, se solidifica á $+129^{\circ}$; pero ha observado que cuando se funden juntamente 5 átomos de bismuto y 1 de plomo, se obtiene una aleacion que en el momento en que se solidifica, se dilata con tal fuerza, que si se introduce la bola de un termómetro la rompe con la mayor facilidad.

No es fácil separar cuantitativamente el plomo y el bismuto; entre los varios métodos que se han propuesto ninguno llena el objeto. El que merece mas confianza, segun A. Stromeyer, consiste en tratar la aleacion por el ácido nítrico á fin de que se oxide, en disolver el óxido plúmbico en la potasa cáustica, que no egerce accion sobre el óxido bismútico, y en pesar este despues de lavado. El óxido plúmbico se precipita por medio del ácido nítrico, del que

se añade la cantidad suficiente para que el precipitado se redissuelva, y despues se le vuelve á precipitar por el carbonato ú oxalato potásicos.

El plomo y el estaño se unen en todas proporciones. Fundiendo dos volúmenes de estaño y uno de plomo, resulta, segun Kupffer, una aleacion que tiene un peso específico intermedio entre el de los dos metales; pero si se añade mayor cantidad de estaño la combinacion aumenta de volúmen y disminuye su densidad. Rudberg ha observado que una de las aleaciones de estaño y plomo se solidifica á $+ 187^{\circ}$. Este punto de solidificacion pertenece á la que está formada de 3 átomos de estaño y 1 de plomo, $=\text{Pb Sn}^3$, la cual no tiene punto de separacion. Cuando se funde 1 átomo de plomo con 2 de estaño, el punto de separacion es á $+ 200^{\circ}$; el cual asiende á $+ 240^{\circ}$, á $+ 270^{\circ}$ y á $+ 280^{\circ}$, segun que la aleacion contiene 1 átomo de ambos metales, 1 átomo de estaño y 2 de plomo, ó 1 del primero y 3 del segundo. La aleacion de estaño y plomo se usa en la fabricacion de los cañones de órgano, y todo el estaño que emplean los estañeros contiene un poco de plomo. El estaño con que se construyen en Suecia los diferentes utensilios, es de tres especies: el uno contiene 3 por ciento de plomo, el otro 17, y el tercero 50. Esta última especie solo se permite usar para fabricar objetos pequeños, tales como juguetes de niños y otras cosas semejantes. Se ha ensayado determinar la cantidad de plomo que existe en el estaño por medio del peso específico; pero como la mezcla aumenta de volúmen mientras se la funde, y adquiere un peso específico menor que el que deberia tener segun el cálculo, no puede recurrirse á este medio. La soldadura de los hojalateros se prepara con partes iguales de plomo y estaño. Esta combinacion es notable por la facilidad con que se inflama á el calor rojo y continúa quemándose sin el auxilio del fuego; el óxido que se forma en este caso produce unas vegetaciones parecidas á la coliflor. Algunas veces la mezcla de estos óxidos se calienta hasta tal punto, que se volatiliza una gran parte. Esto es lo que forma la base del esmalte ordinario, con el que se eubren las estufas blancas de las habitaciones: 19 partes de plomo y 29 de estaño forman una aleacion muy fusible, con la cual se prepara lo que se conoce con el nombre de brillantes de Fahlun: para esto se reunen algunos tubos de vidrio cerrados por una estremidad tallados del mismo modo que los brillantes y bien

pulimentados; despues se forma la figura del grupo de brillantes que se quiere imitar; en seguida se funde la mezcla, y cuando se ha enfriado lo suficiente para que al introducir un pedazo de vidrio se adhiera un poco, se espuma bien la superficie con un naipe y se introducen los tubos tallados en el metal, los cuales se cubren de una capa delgada; esta capa se separa fácilmente despues que se ha enfriado, y se parece entonces á un grupo en relieve de piedras talladas. Si se engasta un lente de bastante dimension en un disco de corcho, y se le sumerge tambien en el metal bien espumado, se obtiene un espejo ustorio, cuya distancia focal es la mitad de la del lente. He conseguido obtener bastantes veces excelentes espejos ustorios introduciendo en esta aleacion grandes retortas, por medio de las cuales he obtenido un segmento de 20° . Para que estos espejos tengan el grueso conveniente es preciso introducirlos repetidas veces en la masa metálica, y ademas hay que reforzarlos con yeso por la parte posterior. La superficie pulimentada se conserva muy bien al aire, cuando se la preserva del polvo; pero no se la puede tocar ni limpiar sin que se raye y pierda el pulimento. Una mezcla de una parte de plomo, otra de estaño, y dos de bismuto ó de 8 partes de este metal, 5 de plomo y 3 de estaño, es tan fusible que se liquida en el agua hirviendo. Segun Erman, hijo, la aleacion que resulta con las primeras proporciones, cambia de volúmen por la accion del calor, de un modo muy singular. Si se supone su volúmen á cero igual á 100, aumenta por lo regular hasta á $+44^\circ$, temperatura á la que es de 100,83; si se la calienta más se condensa hasta que, entre $+57$ y $+58^\circ$, haya tomado el mismo volúmen que tenia á cero; continúa condensándose hasta á $68,8^\circ$, en cuyo caso su volúmen es $=99,389$; desde este punto principia ya á dilatarse, de suerte que á $+87,5^\circ$ llega á tener por tercera vez el mismo volúmen que á cero. A $+93,75^\circ$ entra en fusion, y entonces su volúmen es de 100,86.—La aleacion que resulta empleando las últimas proporciones que quedan indicadas fué descubierta por Newton, y por esto se la conoce con el nombre de *aleacion fusible de Newton*. Si se la introduce de pronto en agua fria, se la saca en seguida y se la tiene entre las manos, se calienta tanto, pasados algunos instantes, que quema los dedos. Segun Warrington, debe atribuirse esto á la disposicion cristalina de las particulas. Si se deja enfriar repentinamente la mezcla y se la rompe tan pronto como aparece

fria, se observa que ofrece una fractura lisa, lustrosa y casi vítrea; pero despues que ha presentado el fenómeno de la calorificacion, la fractura es mate y granuda. El desprendimiento de calor que se produce despues es debido á una especie de cristalización. Segun Warrington, la temperatura se eleva unos 38° sobre la que tenia el metal al tiempo de aplicar el calor. Si se añade á la masa una décima sexta parte de su peso de mercurio, aumenta todavía massu fusibilidad. Se hacen con ella cucharitas de café, que tienen la propiedad de ablandarse y fundirse cuando se las introduce en una infusion de té bien caliente. Si se quiere estañar el interior de los tubos de vidrio con esta aleacion, se introducen por un extremo en la aleacion fundida, se aspira por el otro á fin de que ascienda la masa metálica líquida, y se la deja salir en seguida, por cuyo medio queda el tubo cubierto interiormente de una película especular. Ya he dicho al hablar del estaño que se usa tambien una aleacion semejante para estañar los globos de vidrio. Se obtiene una aleacion que se solidifica á $+ 60^{\circ}$, pero que, segun Goebel, conserva aún la forma líquida á $+ 75^{\circ}$, fundiendo en un crisol 17,7 partes de estaño, 31 de plomo y 49,7 de bismuto, y añadiendo á esta mezcla todavía líquida 10,13 partes de mercurio calentado previamente. Goebel opina que puede hacerse un uso ventajoso de esta mezcla para inyectar ciertas preparaciones anatómicas. Doebereiner ha observado que cuando se mezclan 118 partes de virutas de estaño, 201 de idem de plomo, 284 de bismuto finamente pulverizado y 1616 de mercurio á $+ 18^{\circ}$, la temperatura baja de $+ 18$ á -10° , á causa de la disolucion de los metales sólidos.

De todos son bien conocidos los usos que se hacen del plomo para cubrir los tejados de los edificios, para hacer reservatorios, tubos de conduccion, diferentes utensilios para hervir ciertos líquidos, etc. Se emplea en la tintoreria el acetato plúmbico para preparar los acetatos alumínico y férrico, que son los mordientes de que se hace mas uso. En medicina se emplean las sales plúmbicas tanto exterior como interiormente; en este último caso obran como astringentes. Solo se administra el acetato, y se le usa en las hemorragias y tambien en las afecciones hécticas. Continuando por bastante tiempo el uso de esta sal ocasiona afecciones escorbúticas. Las preparaciones de plomo, tomadas á altas dosis, producen una especie de constipacion, parálisis de los intestinos, y terribles do-

lores de vientre, síntomas que reunidos constituyen lo que se conoce con el nombre de *cólico saturnino*. Los operarios que trabajan en las fábricas de albayalde y de azúcar de plomo se hallan espuestos á padecer esta enfermedad, cuando no tienen la precaucion de ponerse guantes; enfermedad que es tanto mas peligrosa en esta clase de personas, porque se desarrolla de un modo lento; asi es que llega á producir entonces dolores sumamente fuertes, que resisten tenazmente á los auxilios de la medicina; por lo comun se paralizan los brazos y piernas y la enfermedad se hace incurable.

13°. DEL CADMIO.

Este metal fué descubierto á principios de 1818. En el año anterior la fábrica de productos quimicos de Schönebeck habia suministrado á muchos farmacéuticos alemanes un óxido zincico impuro, obtenido en Silesia, procedente de la reduccion del zinc, y privado por medio de la dilucion de las impuridades que podian hallarse en estado de simple mezcla. Este óxido fué desechado por algunos médicos, porque se observó que despues de disolverle en un ácido, daba con el gas sulfido hidrico un precipitado amarillo que se supuso provenir de la presencia del arsénico. Estas observaciones se hicieron en diferentes puntos, de modo que muchas personas, distantes unas de otras, fueron conducidas á analizar al mismo tiempo el óxido en cuestion y descubrieron simultáneamente el nuevo metal. La primera noticia impresa que se publicó con este objeto fué la que insertó Roloff en el *Diario médico de Hufeland*, en el cuaderno de Abril de 1818. Poco tiempo despues Hermann, propietario de la fábrica de Schönebeck, anunció que habia hallado un metal nuevo en el óxido zincico de Silesia. Entonces Stromeyer á quien principalmente somos deudores de lo que sabemos acerca de este metal, dijo: que á fines del año de 1817 le habia encontrado en el óxido zincico impuro, y en varios minerales zinciferos, y que le habia dado el nombre de *cadmio*, derivado de *cadmia fossilis*, con cuya denominacion se designaba en otro tiempo el mineral ordinario de zinc.

Solo se conoce un mineral de cadmio, que es el sulfuro, el cual es muy raro. Este metal existe especialmente en Silesia en varios minerales de zinc; pero siempre en pequeña cantidad: es fácil de reconocer su presencia por medio del soplete; porque á la primera

impresion del fuego de reduccion los minerales cadmiferos forman en el carbon contigüo al mineral objeto del ensayo un círculo amarillo rojizo de óxido cádmico. Para obtener el cadmio, hasta el presente casi siempre se ha hecho uso del óxido zincico impuro de Silesia, que contiene, segun Hermann, desde $1\frac{1}{2}$ hasta 11 por ciento. Se estrae este metal, disolviendo el mineral cadmifero en ácido sulfúrico, diluyendo en agua la disolucion que debe contener un exceso de ácido, y haciendo pasar una corriente de gas sulfido hídrico hasta que deje de formarse un precipitado amarillo. Este precipitado es el suluro de cadmio: se le disuelve en ácido clorohídrico concentrado, se desaloja el exceso de ácido por medio de la evaporacion, se disuelve la sal en agua y se precipita por el carbonato amónico; es preciso poner un exceso de este último para disolver el cobre ó el zinc que pudiera haber precipitado el gas sulfido-hídrico. Se calienta hasta el rojo el carbonato cádmico asi obtenido, se mezcla con polvos de imprenta calcinados, y se espone la materia hasta el rojo oscuro en una retorta de vidrio ó de porcelana, por cuyo medio se reduce el metal y se volatiliza. Se puede precipitar tambien el cadmio disuelto en los ácidos clorohídrico y sulfúrico digiriendo la disolucion á un calor suave con zinc destilado: el precipitado que se forma se lava despues y funde; pero por este medio no resulta exento de zinc. Herapath ha hecho ver que se puede obtener fácilmente el cadmio en los hornos en que se reduce el zinc dándoles una disposicion conveniente. Cuando despues que se ha reducido el zinc se le destila *per descensum*, como diré mas adelante, las primeras porciones de gas metálico que se desprenden, se inflaman, si el tubo está abierto, y queman con una llama de color pardo. En Inglaterra, los obreros tienen la costumbre de dejarle arder, hasta que la llama aparece blanca, en cuya época adaptan al tubo una alargadera por medio de la cual se conducen los vapores de zinc á una masa de agua. La llama parda proviene del cadmio que se reduce y volatiliza el primero y se puede recojer la capa de óxido de color pardo que resulta de la combustion, ó lo que es todavia mejor, condensar por separado la porcion de metal que destila la primera, disolverla en seguida en ácido sulfúrico y purificarla por el método que queda indicado. En Silesia se obtiene el cadmio por un método análogo en la explotacion del zinc, y se le espone en el comercio.

El cadmio tiene el mismo color que el estaño; es brillante y susceptible de un hermoso pulimento. Su fractura es fibrosa; cristaliza en octaedros regulares, y cuando se solidifica, su superficie ofrece el aspecto de las hojas del helecho. Es blando, y se le puede doblar, limar y cortar con facilidad; tizna como el plomo los cuerpos que se ponen en contacto con él, y es mas duro y mas tenaz que el estaño. Cuando se le dobla se percibe un chasquido semejante al que produce el estaño. Es muy dúctil, y se consigue fácilmente estirarlo en hilos y reducirle por medio del martillo á hojas muy delgadas, sin que se hiendan en los bordes; no obstante, por la accion prolongada del martillo se forman algunas pequeñas grietas. Herapath indica como una señal de la pureza del cadmio el que se deje cortar con las tenazas incisivas, sin que la parte media se rompa, pues de lo contrario contiene zinc. Su peso específico despues de fundido es de 8,604 á \pm 16,5 grados, y de 8,6944 cuando se le ha batido. Su calórico específico, segun Regnault, es 0,05669, y segun Dulong y Petit, = 0,0576.

Es muy fusible y se liquida á un calor inferior á el rojo. A una temperatura que parece escede poco del punto de ebulicion del mercurio, hierve y destila formando gotas. Los vapores de cadmio no tienen olor particular.

El metal que nos ocupa, del mismo modo que el estaño, no experimenta alteracion alguna por su esposicion al aire; únicamente al cabo de cierto tiempo se cubre de una película agrisada de aspecto semi-metálico. Si se le calienta al aire libre, se inflama fácilmente y quema con produccion de un humo amarillo parduzco, y deposita una especie de capa amarillenta sobre los cuerpos del contorno. Este humo no tiene olor particular.

El cadmio es uno de los metales que se disuelven en los ácidos con produccion de hidrógeno; no obstante esto, no se observa sino en contacto con los ácidos fuertes y con el auxilio del calor. Las disoluciones que produce son incoloras. Segun Herapath, no se enturbian por el cromato potásico, y cuando esta sal produce precipitado, es prueba que contienen zinc ó plomo.

El átomo de cadmio = Cd, pesa 696,767.

ÓXIDOS DE CADMIO.

Se conocen dos grados de oxidacion de este metal, de los cuales

el mas elevado fué descubierto por Stromeyer, y el otro lo ha sido en 1836 por Marchand.

1.º *Subóxido de cadmio*

Se obtiene cuando se calcina el oxalato cádmico en una retorta entre $+320^{\circ}$ á $+350^{\circ}$. La descomposicion se efectúa de un modo enteramente análogo al que se ha dicho al hablar del subóxido de plomo. El subóxido de cadmio que queda en la retorta es verde, y se asemeja por su color al óxido crómico. Calentado en un punto se inflama y quema como la yesca, pero la porcion que no se halla en contacto con el aire se descompone por el calor que se desenvuelve, y se trasforma en una mezcla compacta compuesta de óxido cádmico y de globulitos metálicos; ésta mezcla deja de ser combustible. Los ácidos diluidos la descomponen inmediatamente en óxido que se disuelve y en metal que tambien se disuelve en seguida, aunque con lentitud, con desprendimiento de gas hidrógeno.

Segun Marchand, el subóxido de cadmio está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Cadmio.	93,304	2
Oxigeno	6,696	1

Peso atómico, =1493,534; fórmula, =CdO ó Cd. Se ignorais posee propiedades básicas.

2.º *Oxido cádmico.*

Se obtiene quemando directamente el metal, ó precipitando una disolucion de óxido cádmico por un carbonato alcalino, lavando el precipitado y calcinándole. El color del óxido cádmico varia, segun su estado de agregacion. Unas veces se presenta de color amarillo rojizo oscuro y otras pardo, claro ú oscuro, y aun negro. Su peso específico es de 8,183, segun Herapath. Espuesto á una temperatura elevada, ni se funde ni se volatiliza; pero cuando se le mezcla con carbon en polvo parece se volatiliza aun á una temperatura poco elevada, á causa de la facilidad con que se reduce, y porque el metal que se volatiliza, se inflama y reproduce el óxido quemándose al aire libre. Cuando se espone el cadmio por mucho tiempo en un matráz de cuello largo á una ligera ebulcion, pero prolongada, se ob-

tiene, segun Herapath, óxido cádmico cristalizado en agujas purpúreas opacas, y agrupadas en forma de radios. El óxido cádmico se insoluble en el agua, pero forma con ella un hidrato que se obtiene disolviendo el óxido en un ácido y tratando la disolucion por un álcali cáustico. El *hidrato cádmico* es blanco, pierde el agua por la accion del calor, y absorbe el ácido carbónico cuando se le conserva en vasos abiertos. Los álcalis cáusticos fijos no le disuelven, pero es soluble en el amoniaco cáustico. El óxido cádmico anhidro se vuelve blanco cuando se vierte amoniaco sobre él y se disuelve en seguida. Si se desaloja el amoniaco por la evaporacion, el óxido se precipita en estado de hidrato, el cual tiene una consistencia mucilaginosa. El carbonato amónico no le disuelve; por cuya razon se hace uso de esta sal para privarle fácilmente del óxido zincico que puede contener, que es soluble en este reactivo.

El óxido cádmico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cadmio	87,45.	1
Oxigeno.	12,55.	1

Peso atómico, =796,767; fórmula, =CdO ó Cd.

Sulfuro cádmico.

Se encuentra próximo á Bishopton (Renfrewshire, en Escocia) á cuyo mineral se ha dado el nombre de *greenockita*. Cristaliza en prismas de color amarillo claro, hexagonales, rebajados, y terminados por pirámides. Su peso especifico es 4,8. Se obtiene artificialmente por diversos procedimientos. Cuando se precipitan las disoluciones de cadmio por el gas sulfido hidrico se obtiene bajo la forma de un precipitado de un hermoso color amarillo ó rojo de fuego, que se asemeja bastante al oropimente; se diferencia sin embargo en que no se reúne formando copos, y por la facilidad con que gana el fondo del vaso. Se obtiene por la via seca con mas dificultad, fundiendo el cadmio con azufre que calcinando una mezcla de óxido cádmico y azufre. El sulfuro de cadmio es fijo; cuando se le calienta hasta el rojo naciente se funde y cristaliza por el enfriamiento en láminas micáceas y semi-transparentes de un hermoso color cetrino. Mientras está caliente su color parece de un rojo carmesí

oscuro, pero pasa á el amarillo por el enfriamiento. Se disuelve á la temperatura ordinaria en el ácido clorohídrico concentrado con produccion de gas sulfido hídrico, sin precipitacion de azufre; pero el ácido clorohídrico diluido le disuelve dificilmente aun con el auxilio del calor. Reducido á polvo fino, tiene un hermoso color rojo de fuego, el cual puede llegar á ser utilísimo en la pintura, tanto al óleo como á la aguada; forma hermosos matices verdes cuando se le mezcla con los colores azules.

El sulfuro cádmico está compuesto de :

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Cadmio . . .	77,60	1
Azufre. . . .	22,40	1

Peso atómico, = 897,932 ; fórmula, = CdS ó Cd.

Fosfuro de cadmio.

El fósforo se combina fácilmente con el cadmio: el fosfuro que resulta es gris, con un débil lustre metálico, quebradizo y muy poco fusible. Cuando se le calienta en vasos abiertos se quema con una llama fosfórica muy viva, y se trasforma en fosfato cádmico. Se disuelve en el ácido clorohídrico con produccion de gas fosfuro de hidrógeno.

Aleaciones de cadmio.

El cadmio se une fácilmente á los demas metales, y forma con ellos aleaciones quebradizas. Cuando se espone estas aleaciones á una temperatura muy elevada se volatiliza el cadmio. Hasta el dia están poco estudiadas.

El cadmio forma con el *platino* una combinacion muy poco fusible, de color blanco argentino y quebradiza. Cien partes de platino retienen á el calor rojo 117,3 p. de cadmio. Esta aleacion está compuesta de 1 átomo de platino y 2 de cadmio, = Pt Cd².

El cadmio forma con el *cobre* una aleacion blanca que tira un poco á amarillo y quebradiza. Algunas centésimas de cadmio son suficientes para hacer quebradizo el cobre. Cien partes de cobre retienen á el calor rojo 82,2 p. de cadmio, que corresponden sensiblemente á la relacion de 1 átomo de cadmio y 2 de cobre, Cd Cu².

Si se calienta la aleacion hasta la temperatura á que se funde el cobre se volatiliza totalmente el cadmio.

Este metal se une fácilmente al *mercurio*, y forma con él una amalgama de un hermoso color blanco argentino que cristaliza en octaedros. Los cristales caen al fondo del mercurio, y se liquidan á $+ 75^{\circ}$. La amalgama saturada de cadmio está constituida por 21,74 partes de cadmio y 78,26 de mercurio, cuyas proporciones corresponden á 1 átomo de cadmio y 2 de mercurio= Cd Hg^2 .

Como hace tan poco tiempo que se descubrió este metal y por otra parte escasea bastante, no se han hecho aplicaciones de él: su maleabilidad pudiera hacerle útil en muchos usos de la economía doméstica. Háse principiado á hacer uso en medicina del sulfato cádmico como remedio contra las enfermedades de los ojos, pero no está bien observado si se le debe preferir á las sales zíncicas, con las cuales se le reemplaza con frecuencia en los casos en que se prescriben las disoluciones de cadmio.

14^o DEL ZINC.

(*Zincum.*)

El zinc era ya conocido por los antiguos, especialmente el mineral de zinc que se llama calamina, y del que se ha hecho un uso ventajoso para preparar el laton, uniéndole al cobre. Los griegos daban á este mineral el nombre de *cadmia*, por haber sido *Cadmus* quien primero les enseñó á hacer uso de él. A principios del siglo XVI, Paracelso varió esta denominacion por la de zinc. Segun parece se conoció que el zinc era un metal particular en la época en que se le trajo de la China; pero hasta mediados del siglo anterior no se descubrieron los medios de estraerle de los minerales que existen en Europa. En otro tiempo se daba á este metal en el comercio el nombre de *spiauler*. En el año 1742 se hicieron ya ensayos en Suecia por de Svab, á fin de estraerle de la blenda tostada, destilándola con carbon en polvo; pero el producto que se obtuvo no cubrió los gastos que se originaron.

119 Todavía no se ha hallado el zinc en estado nativo; la naturaleza nos le presenta, unas veces combinado con el azufre constituyendo el mineral que se denomina *blenda*, otras unido á la sílice y á el ácido carbónico, formando la *calamina*, y finalmente en el estado de sulfato.

Para obtener el zinc, es preciso hacer uso de un aparato de reduccion diferente de los que he dado á conocer hasta aqui, á causa de que el metal se volatiliza á un calor rojo fuerte. Antiguamente se tostaba la calamina, se la mezclaba con polvo de carbon y se introducía la materia en unos crisoles cónicos de bastante capacidad, los cuales tenian en el fondo un tubo de hierro que atravesaba una abertura practicada en la rejilla del horno y llegaba hasta un recipiente que contenia agua. Se tapaba con arcilla la abertura superior del crisol y se elevaba la temperatura lo necesario para que se redujese el zinc; como que los vapores de este metal tenian que descender por el tubo de hierro, se enfriaban y condensaban en el recipiente. Se procuraba con el mayor cuidado no elevar demasiado la temperatura para evitar que el mineral se fundiese y pasase al tubo. En el dia se tuesta la calamina, se la mezcla con carbon en polvo y se calienta el todo en cilindros de hierro, colocados horizontalmente; cuando el zinc principia á reducirse se adapta á la abertura de los cilindros un recipiente pequeño y redondo del mismo metal, asi como cuando se destila la pirita para estraer el azufre. El metal que se obtiene se le funde y vacía despues en los moldes.

El zinc que se halla en este estado todavía no es puro; contiene casi siempre hierro, plomo, arsénico, cobre y carbono; de cuyos cuerpos se le priva destilándole otra vez. Esta operacion se ejecuta en un erisol en cuyo fondo hay una abertura á la que se enloda un tubo de la misma materia que el erisol, de modo que la junta resista á la accion del fuego: este tubo, que debe llegar hasta un poco mas de la mitad de la altura del erisol, atraviesa la rejilla y va á parar á un vaso lleno de agua. Se introduce el zinc en el crisol, de modo que cuando esté fundido, llegue tan solo á la mitad del tubo, se tapa herméticamente la abertura superior del crisol y se calienta este hasta que se enrojezca, en cuyo caso el metal entra en ebullicion, y los vapores que se producen se desprenden por el tubo; el cual, segun la disposicion del aparato, conserva siempre el calor necesario para que el metal no pueda condensarse en él y llegue á obstruirle; inconveniente que no se podria evitar haciendo uso de una retorta ordinaria. Algunas veces es preciso destilar este metal por tercera vez para obtenerle perfectamente puro. Cuando se ejecuta la destilacion en una retorta, hay que estar separando continuamente por medio de una varilla de hierro encorvada el zinc que se

solidifica en el cuello, y que llegaría á obstruirle. Por lo demas, no es cierto que aun cuando se destile el zinc por segunda vez resulte puro: el único medio que tenemos para obtenerle enteramente exento de cuerpos estraños consiste en purificar el óxido zincico y reducirle en una retorta de porcelana. Lo mejor es ejecutar esta operacion en pequeño, para lo que se procede del modo siguiente: se mezcla el óxido zincico, préviamente purificado, con azúcar en polvo y se carboniza la mezcla á un calor suave; se introduce despues la masa carbonosa por pequeñas porciones en un tubo de porcelana que se coloca en un horno conveniente, en una posicion inclinada, y se le calienta hasta el rojo blanco, haciendo pasar á la vez una corriente de gas hidrógeno, que mas bien tiene por objeto facilitar el desprendimiento de los vapores que el de reducir al zinc. El metal fundido corre por el tubo y cae en el agua; si hubiese necesidad de limpiar el tubo, es preciso no emplear al efecto ningun objeto de metal; lo mejor es hacer uso del tubo de una pipa de arcilla.

El zinc del comercio contiene siempre plomo, del que no se le puede privar completamente por medio de la destilacion; aunque el plomo no es tan volátil como el zinc, es arrastrado por los vapores de este, segun la ley de la destilacion de una mezcla de cuerpos desigualmente volátiles. Se disminuye la cantidad de plomo volviéndole á destilar; y si se repite esta operacion solo quedan indicios, que es imposible separar ya por la destilacion. Ademas, el zinc contiene tambien hierro, que procede de los vasos en que se le ha estraído en grande. La pureza del zinc se altera por la presencia del hierro cuando se emplea una varilla de este metal para desobstruir el cuello de la retorta en que se egecuta la destilacion. Se comprende que la cantidad que contenga de estos cuerpos estraños debe variar. Jacquelin ha analizado una lámina de zinc que contenia en cien partes, 99,170 de este metal, 0,685 de plomo, 0,142 de hierro y 0,03 de carbono. El zinc del comercio rara vez contiene arsénico; se reconoce fácilmente su presencia disolviendo el metal en el ácido sulfúrico diluido, y ensayando el gas que se desprende por el método de Marsh (*véase*, tomo III, página 258). Si el zinc se halla mezclado con arsénico importa eliminar este, porque el zinc que se emplea en los laboratorios sirve en gran parte para la preparacion del gas hidrógeno puro. Para purificarle se vierte el zinc fundido, for-

mando un chorrito, en una masa de agua ; cuanto mayor es la altura de donde cae el zinc , tanto mejor es el resultado ; por este medio se solidifica el metal formando unas masas delgadas é irregulares , que despues de desecadas se las reduce á polvo grosero en un mortero de hierro colado. Se introduce este polvo en un crisol en cuyo fondo se ha puesto un poco de nitro , y se le coloca alternando con capas de nitro groseramente quebrantado, de modo que haya cuatro partes de zinc para una de nitro ; por último se cubre la mezcla con un poco de esta última sal. Hecho esto se coloca el crisol entre ascuas ; el nitro se funde primero y rodea al zinc con una capa de sal fundida ; cuando la temperatura llega á cierto grado se produce una viva deflagracion , durante la cual todo el arsénico y una parte del zinc se oxidan á espensas del ácido nítrico. Se separa en seguida el crisol del fuego, y se vierte el zinc fundido ; el cual se halla en este caso bastante puro para poderle usar en la preparacion del gas hidrógeno puro.

El zinc tiene un color blanco azulado, y es lustroso. Cuando se enfria con lentitud forma unos grupos de prismas de cuatro planos, ó de prismas rebajados de seis planos. Es muy poco flexible ; cuando se le rompe presenta una fractura cristalina. A la temperatura ordinaria de la atmósfera se puede reducir el zinc puro , por medio del martillo , á hojas delgadas , sin que se hienda en los bordes, en cuyo caso experimenta un aumento de peso que asciende hasta una vigésima parte. El zinc que se halla comunmente en el comercio no es tan maleable y se rompe fácilmente á la temperatura ordinaria del aire, pero á la de $+ 100$ hasta $+ 150^{\circ}$, se le puede forjar, reducir á hojas delgadas, estirar en hilos muy finos, etc. ; la estensibilidad que adquiere por el aumento de temperatura permite emplearle en varios usos económicos muy importantes. A $+ 205^{\circ}$ se vuelve quebradizo y se le puede pulverizar en un mortero de hierro calentado á la misma temperatura. Como que el punto de fusion del zinc es mas elevado que el de ebulicion del mercurio, todavía no se le ha determinado con exactitud y se ha apreciado á diferentes grados. Daniell dice que se funde á $+ 412^{\circ}$, y segun el mismo fisico el zinc se inflama á $+ 505^{\circ}$; en cuyo caso se quema con una llama deslumbrante y despide un humo denso de color blanco, que es el óxido zincico. Al calor rojo blanco, hierve y destila. Segun Regnault, su calórico específico es $= 0,09555$, y segun

Dulong y Petit = 0,0927. El peso específico del zinc fundido es de 6,862, y el del forjado se dice que aumenta hasta 7,215. Este metal tiene una blandura particular, porque se queda adherido á las limas y al filo del cincel con que se le trabaja, lo que no sucede con el plomo, á pesar de ser este metal mucho mas blando. El cobre posee tambien esta propiedad, pero en un grado mas remiso; por el contrario, el laton, que se compone de cobre y zinc, carece de ella. Si el zinc ordinario es mucho mas fragil que el destilado, debe consistir segun parece en que las sustancias estrañas que contiene el primero se hallan interpuestas entre los cristales de zinc puro y disminuyen su cohesion; porque cuando se descompone debajo del agua el cloruro argéntico fundido, por medio del zinc vaciado y cristalino, solo se disuelve el zinc puro, y á medida que esto se efectúa, se ve que se precipitan unos cristalitos negros, que son las aleaciones de zinc con los otros metales.

La afinidad que tiene el zinc para el oxígeno, á una temperatura elevada, es tan considerable que excede á la que poseen la mayor parte de los demas metales; á esto es debido el que los reduzca. El zinc no descompone el agua á la temperatura ordinaria de la atmósfera siempre que no se halle en contacto con el aire; pero si se humedecen las limaduras de zinc con agua y se deja abandonada la materia, toma pasado algun tiempo un color oscuro y aumenta de volumen; se observa una efervescencia debida al gas hidrógeno que se desprende y el metal se convierte por último en un óxido de color gris claro. Si se le espone al aire húmedo, pero exento de ácido carbónico, conserva perfectamente su lustre metálico mientras no se halle mojado con agua; pero cuando el aire contiene ácido carbónico, se cubre al poco tiempo de una película blanca; que es una combinacion de hidrato y carbonato zincicos. El zinc descompone el vapor acuoso á el calor rojo. Se disuelve en la mayor parte de los ácidos con desprendimiento de hidrógeno. El ácido sulfúrico diluido disuelve el zinc con mayor prontitud en los vasos de metal que en los de vidrio; diferencia que debe sin duda atribuirse á la corriente eléctrica que se establece entre el zinc y el metal mas electronegativo del vaso. El zinc que contiene un poco de hierro y de plomo se disuelve en los vasos de vidrio con mas rapidez que el zinc puro, lo que depende tambien de lo que acabamos de indicar: el plomo que queda sin disolver se vuelve electronegativo respecto al zinc.

El zinc perfectamente puro se disuelve con tanta dificultad en los vasos de vidrio, que pudiera creerse era otro metal. Estas diferencias parece demuestran que existe en un estado particular que se destruye cuando se le vuelve á fundir en un crisol, se le vacia y se le lamina estando todavía caliente. Segun Runge, el zinc impuro se disuelve tambien dificilmente, cuando se le reduce á cilindros, se les introduce hasta la tercera parte de su longitud en plomo fundido y se les saca cubiertos con una capa de este último metal. Este estado de poca solubilidad se parece bastante al que adquieren el bismuto y el estaño cuando se hallan sumergidos en el ácido nítrico y se les tocá con un fragmento de platino.

El zinc se disuelve en caliente en el hidrato potásico ó sódico con produccion de gas hidrógeno; cuando se le hierve con una disolución de sal amoniaco, se disuelve tambien con un desprendimiento simultáneo de gas hidrógeno y amoniaco. Boettger ha dado á conocer respecto á esto un hecho interesante: cuando se introduce un fragmento de cobre pulimentado en esta disolucion, en cuyo fondo se halla algo de zinc sin disolver, se observa que el cobre se cubre de una película de zinc metálico; el cual es reducido por la corriente eléctrica que se establece entre el zinc, como electromotor positivo, y el cobre, como electromotor negativo.

El zinc precipita de sus disoluciones á casi todos los metales maleables, sin esceptuar el hierro y el nikel; mas para que se precipiten estos dos metales, es preciso que las disoluciones estén neutras y concentradas, y calentarlas con el zinc en vasos cerrados. Entre los metales no maleables, el zinc reduce y precipita á el antimonio, el telurio, el arsénico y el bismuto. Algunos metales que no se reducen por el zinc, se precipitan en estado de óxidos. En este caso el zinc se oxida á espensas del aire y del agua, y el óxido zincico, como base mas enérgica, precipita el óxido que se hallaba disuelto.

Se ha admitido por mucho tiempo que el peso atómico del zinc era de 403,226, segun los resultados que obtuve en mis esperiencias; pero como en la época que hice este trabajo era muy difícil obtener el zinc perfectamente puro y sobre todo exento de hierro, obtuve un número menor que el que se ha hallado despues. Segun las esperiencias de Jacquelin resulta ser = 414,0 y segun las de Axel Erdmann = 406,591. Prefirió adoptar este último número,

por ser el término medio de cuatro esperiencias que varian entre 406,249 y 406,947, y emprendidas despues de hacer largos trabajos sobre el modo de obtener el zinc perfectamente puro, y de apreciarle sin pérdida alguna despues de convertido en óxido. Su fórmula se espresa por $= \text{Zn}$.

ÓXIDOS DE ZINC.

Conocemos tres grados de oxidacion de zinc.

1.º *Subóxido de zinc.*

Se forma este subóxido en la superficie del zinc cuando este metal se halla espuesto por mucho tiempo al contacto del aire, y tambien cuando se le somete á la accion continuada de una temperatura que no esceda de la que exige para fundirse, ó finalmente cuando se le deja en contacto con el agua por largo tiempo. Cuando este subóxido está húmedo tiene un color gris negruzco, pero por la desecacion le adquiere gris claro. Ordinariamente forma una costra delgada muy dura, que ni aumenta de espesor ni se altera por su contaeto con el aire, la cual resiste mejor que el metal á la accion fisica y quimica de los demas cuerpos. Un fragmento de zinc, cuya superficie se halle suficientemente suboxidada, se disuelve con suma lentitud en los ácidos, y únicamente á la temperatura de la ebulicion. Este subóxido es la causa de que cuando se pone en actividad la pila eléctrica, cueste tanto trabajo limpiar las placas de que se ha hecho uso. Segun Dulong, se obtiene tambien cuando se calcina el oxalato zíncico en vasos destilatorios; se desprende una mezcla de gas ácido y óxido carbónicos, y el subóxido queda en la retorta. Háse pretendido que este subóxido no existia; los que tal creian, se apoyaban en que en la mayor parte de los casos se convierte por la accion de los ácidos en óxido zíncico que se disuelve desde luego, y en zinc metálico que se disuelve tambien con produccion de gas hidrógeno. Pero cabalmente esta propiedad de trasformarse por la accion de los ácidos en óxido y metal, es la que caracteriza los subóxidos.

2.º *Oxido zíncico.*

Se obtiene, bien sea quemando el metal al aire libre, ó bien disolviéndole en los ácidos diluidos. En este caso, el agua se des-

se compone, se desprende el hidrógeno y despues se puede precipitar por un álcali el óxido formado. Para obtenerle por el primer medio, se toma un crisol grande y se le coloca en un horno, de modo que esté un poco inclinado; se le calienta hasta el rojo blanco, y despues se echa poco á poco el zinc, reducido á pequeños fragmentos, el cual se inflama y convierte en óxido zíncico. Una porcion del metal se desprende en vapor, pero queda una gran parte bajo la forma de copos lanujinosos de color blanco amarillento, que se separan á un lado de tiempo en tiempo para descubrir el metal á fin de que pueda tener acceso el oxígeno. Quando se ha reunido cierta cantidad de óxido, se saca con una cuchara de hierro, antes de introducir en el crisol nueva porcion de metal. Si se le conduce inmediatamente á un sitio oscuro espärce una luz azulada; fenómeno que se observa por espacio de media hora y aun mas. El óxido zíncico obtenido por este método contiene algunas veces particulas de zinc, de las que se le priva por medio de la dilucion y suspension.

El mejor procedimiento para preparar el óxido zíncico puro por la via húmeda, consiste en hacer uso del sulfato zíncico obtenido disolviendo el metal en ácido sulfúrico diluido. (El sulfato que se encuentra en el comercio con el nombre de *vitriolo blanco* ó *vitriolo de zinc* es impropio para este uso, porque contiene frecuentemente sulfatos manganeso y magnésico). Se mezclan exactamente 100 partes de sulfato zíncico cristalizado con 4 de nitro, y se calienta la materia en un crisol; primero hasta que se desprenda el agua y despues hasta el rojo. En esta operacion, el sulfato ferroso contenido en la sal se descompone de tal modo, que cuando se disuelve en agua la masa salina, el óxido férrico y una parte del óxido zíncico quedan sin disolver. Se filtra la disolucion, y se examina una pequeña porcion por el cianuro ferroso-potásico, tanto amarillo como rojo, para asegurarse de si azulea, lo que indicaria la presencia de un residuo de hierro. Sin embargo, si la operacion se ha ejecutado bien, no debe contener ninguna materia estraña. En seguida se mezcla el líquido con un 1 por 100 de su peso de sal amoníaco, se calienta hasta $+60^{\circ}$ y se le precipita por una solucion caliente de carbonato sódico, de la que se añade sin dejar de agitar la mezcla, hasta que principie á percibirse un ligero olor á amoníaco, ó que humée cuando se coloca encima un tubo mojado en ácido clorohídrico; lo que indica que la sal de zinc se ha descom-

puesto y que un poco de amoniaco de la sal añadida ha quedado en libertad: se hace uso de esta sal únicamente para conocer cuándo se ha descompuesto todo el zinc, y no emplear un exceso de carbonato. El precipitado, que es un subcarbonato zíncico, se lava hasta tanto que el líquido que atraviesa el filtro no se enturbie por el cloruro bárico, y despues se le deseca y calcina. Puédesse obtener tambien el precipitado sin la adición de la sal amoniaco; pero entonces contiene un poco de carbonato sódico en estado de combinación química, del que no se le puede privar lavándole con agua; pero esta combinación se destruye calcinándole, y en este caso se puede separar el carbonato sódico por medio de la loción. Es preciso cerciorarse siempre de si el óxido zíncico así obtenido contiene alguna porción de ácido sulfúrico, porque pudiera precipitarse fácilmente al mismo tiempo sulfato bárico. Con este objeto se disuelve una porción del óxido zíncico que se quiere ensayar, en ácido clorohidrido, y se trata el líquido por una solución de cloruro bárico; si el líquido se enturbia es prueba de que contiene ácido sulfúrico. En este caso se mezcla exactamente el óxido obtenido con $\frac{1}{5}$ de su peso de carbonato sódico, se calcina la materia y se la lava con agua hirviendo; por cuyo medio se obtiene el óxido exento de ácido sulfúrico. Hay otro medio para reconocer la pureza del óxido zíncico, que consiste en disolverle en el ácido clorohídrico, y tratar el líquido por el amoniaco cáustico; el precipitado que se forma se redisuelve completamente añadiendo un exceso de amoniaco. Esto prueba que el óxido zíncico no contiene ningun otro óxido metálico.

El óxido zíncico puro es blanco, y se vuelve amarillo cuando se le calienta; pero recobra su color primitivo por el enfriamiento, á no ser que contenga hierro, pues entonces queda con un color amarillento. Sin embargo, este color no indica siempre que el óxido sea impuro. Pertenece tambien al óxido puro, cuando á causa del método que se ha seguido en su preparacion, se ha convertido en cierto modo en una especie de fritada; en este caso permanece amarillo, pero por lo comun es un amarillo pálido sin mezcla. El óxido zíncico cristalizado es siempre de color amarillo. Resulta algunas veces en este estado en los trabajos en grande cuando pasa mucho zinc á la chimenea, y se presenta en prismas rebajados de seis planos con sola una faceta terminal; estos crista-

tales son traslucientes ú opacos. Segun Haldat, esponiendo el zinc á el calor rojo en una atmósfera de vapor acuoso se obtiene óxido zíncico, parte en masas irregulares, compactas y amarillas, y parte bajo la forma de cristales romboédricos, traslucientes y de color amarillo de miel. Becquerel ha obtenido el óxido zíncico cristalizado en agujas de seis planos, tratando este óxido por el hidrato potásico del mismo modo que le indicado al hablar del óxido cúprico. El óxido zíncico obtenido por medio de la combustion del zinc al aire libre es de color blanco de nieve, lanujinoso, ligero y fácil de dividir entre los dedos. Quando se apaga repentinamente el zinc se encuentra algunas veces una masa fina, ligera y lanujinosa, que conserva la forma que tiene la llama en el momento de su estincion. Antiguamente se la daba el nombre de *lana philosophica*, á causa de su apariencia lanujinosa, y tambien el de *nihilum album*. En las oficinas de farmacia se hace uso de un óxido impuro, que procede de la combustion del zinc en las manufacturas de laton, el cual se deposita en las paredes de los hornos, en los que se reune y forma masas compactas: en este caso se le conoce con los nombres de *tutia* y de *pompholis*.

El óxido zíncico se disuelve en los álcalis cáusticos: cuando se evapora la disolucion se obtiene una masa salina, blanca y brillante, que atrae la humedad del aire. Se disuelve tambien en el amoniaco cáustico y en el carbonato de esta base; pero se precipita de esta última disolucion cuando se la evapora. Quando se digiere el zinc con un álcali cáustico, especialmente con el amoniaco, se disuelve lentamente con desprendimiento de hidrógeno. Una disolucion saturada de zinc en el amoniaco cáustico concentrado, precipita en parte cuando se la diluye en agua. Las disoluciones acuosas de las tierras alcalinas le precipitan tambien parcialmente. Es tal la afinidad que tiene para la alumina, que si se mezcla una disolucion de óxido zíncico en el amoniaco con otra de alumina en la potasa cáustica, se precipita una combinacion de la tierra con el óxido zíncico, que se redisuelve en un exceso de cualquiera de estos dos álcalis. Se encuentra en el reino mineral una combinacion de estos dos óxidos, cristalizada en octáedros regulares, llamada *gahnita*, nombre derivado de Gahn, que fué quien la descubrió. Es mas dura que la mayor parte de los demas minerales, y no se altera cuando se la espone á una temperatura elevada. La alumina contiene en esta combinacion

tres veces tanto oxígeno como el óxido zíncico, y por consecuencia está formada de 1 átomo de óxido zíncico y otro de alumina, =

$\text{Zn}\ddot{\text{A}}\text{l}$. Si se precipita por la potasa cáustica una disolución de cloruro zíncico, se obtiene un precipitado blanco gelatinoso y semi-transparente, que es el *hidrato zíncico*. Este se aglomera cuando se le lava, atrae fácilmente el ácido carbónico de la atmósfera, y por la desecación se endurece y forma una masa compacta; expuesto á una temperatura elevada abandona el agua. Según Schindler, se obtiene el hidrato zíncico cristalizado, colocando zinc sobre un pedazo de hierro y dejando el todo por algun tiempo en el amoníaco cáustico. El amoníaco disuelve el zinc con desprendimiento de gas hidrógeno, y pasado algun tiempo se le encuentra cubierto de una costra de pequeños cristales transparentes, así como tambien la pared interior del vaso; los cuales, según Schindler, no contienen amoníaco, y están constituidos de 1 átomo de óxido zíncico y otro de agua.

El óxido zíncico está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Zinc	80,26	1
Oxígeno	19,74	1

Peso atómico, = 506,591; fórmula, = ZnO ó Zn . El hidrato contiene 18 5 por ciento de agua, = ZnH .

3.º *Sobreóxido de zinc.*

Se prepara, según Thénard, vertiendo una disolución acuosa de sobreóxido hidrico que contenga siete á ocho veces su volúmen de oxígeno sobre el hidrato zíncico gelatinoso, y agitando bien la mezcla: la disolución del sobreóxido debe hallarse en exceso. Respecto á lo demas es preciso observar en este caso las mismas precauciones que he indicado al hablar del sobreóxido de cobre. El sobreóxido de zinc es blanco, pero á poco hierro que contenga tiene un color amarillento. Es insoluble en el agua, carece de olor y sabor y se descompone espontáneamente cuando se le repone húmedo ó se le calienta. Los ácidos le descomponen; disuelven el óxido zíncico y reproducen el sobreóxido hidrico. Su composición cuantitativa no ha sido determinada con exactitud.

Sulfuro zíncico.

La existencia de este cuerpo ha sido puesta en duda por mucho tiempo, y algunos químicos la han negado absolutamente. Fundaban su opinion, por una parte, en que el compuesto no se produce por la via seca, en razon á que el azufre se volatiliza sin actuar sobre el zinc, y por otra, en que el sulfuro de zinc carece de los caractéres que ordinariamente poseen los sulfuros metálicos. No obstante, se ha demostrado por esperimentos ulteriores que ambos cuerpos pueden combinarse, pero con un desprendimiento de calor tan fuerte, que la masa hace esplosion. Una mezcla de virutas de zinc y cinabrio que espuse repentinamente en una retorta á la accion de una temperatura elevada, detonó como lo hubiera hecho un cuerpo combustible mezclado con nitro; al mismo tiempo el mercurio se redujo y se volatilizó. A una temperatura mas baja se sublima la mayor parte del cinabrio, sin experimentar alteracion. Cuando se calienta una mezcla de limaduras de zinc y de persulfuro de potasio, el zinc detona con tal violencia que parece una esplosion. Se puede preparar tambien el sulfuro de zinc, bien sea calentando una mezcla de óxido zíncico y azufre ó de sulfato zíncico anhidro y carbon, ó finalmente calentando suavemente el óxido zíncico en el gas sulfido hidrico.

El sulfuro de zinc artificial se presenta bajo la forma de un polvo ligero y voluminoso de color amarillo de paja, que se disuelve con una lentitud extraordinaria en el ácido clorohídrico concentrado, con produccion de gas sulfido hidrico. Segun Berthier, se disuelve en una solucion acuosa de ácido sulfuroso sin produccion de gas. Cuando se le espone á una temperatura muy elevada en vasos cerrados, se funde.

El sulfuro de zinc existe en la naturaleza y se le conoce en mineralogía con el nombre de *blenda*. Despues de la calamina es el mineral mas abundante de zinc. El sulfuro natural sé encuentra ordinariamente cristalizado, y las formas que afecta pertenecen al sistema regular. Los cristales mas puros son transparentes y tienen un color amarillo de azufre; pero su color ordinario es el pardo ó el negro. Su peso especifico es de 4. Algunas veces se deposita en los trabajos metalúrgicos sulfuro zíncico arti-

licial sobre las paredes de las chimeneas bajo la forma de masas cristalinas y hojosas, que es imposible distinguir de la blenda cristalizada. La blenda se oxida con mucha lentitud por medio de la tostacion, y los ácidos, á escepcion del agua régia, egercen poca accion sobre ella.

La dificultad que se experimenta para combinar el zinc con el azufre ha conducido á un método usado en otro tiempo, que tal vez no deja de ofrecer ventajas para purificar este metal en grande sin recurrir á la destilacion. Para esto se funde el metal en un crisol y se introduce por medio de una espátula de madera una mezela de azufre y de grasa: por este medio se consigue combinar con el azufre el plomo, arsénico y cobre sin atacar el zinc.

Se obtiene este sulfuro por la via húmeda haciendo pasar una corriente de gas sulfido hidrico al través de una disolucion saturada de zinc: por este medio se precipita una parte del metal; pero cuando el liquido resulta ácido hasta cierto punto, la accion se paraliza. Sin embargo, el ácido acético se exceptúa de esta regla, pues el acetato zincico se descompone completamente. Se obtiene tambien el sulfuro de zinc por la via húmeda disolviendo el óxido zincico en un vehiculo alcalino y precipitando la solucion por el gas sulfido hidrico, ó tratando una sal zincica por un sulhidrato alcalino. El precipitado es blanco, pero cuando se le calienta en un vaso destilatorio pierde un poco de agua y toma un color amarillo de paja. Ignórase si esta agua se encuentra químicamente combinada. Segun Schindler, cuando se hace pasar por mucho tiempo una corriente sumamente lenta de gas sulfido hidrico, al través de una disolucion de una sal zincica, se forma una masa cristalina y hojosa que contiene 1 átomo de sulfuro de zinc y otro de agua. El sulfuro zincico se disuelve con dificultad y únicamente con el auxilio del calor en el ácido clorohidrico concentrado.

Este sulfuro está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Zinc	66,9.	4
Azufre.	33,1.	1

Peso atómico, = 607,756; fórmula, = ZnS ó Zn.

El sulfuro zincico es una sulfobase energética. Segun Berthier, se une por la fusion al carbonato potásico. Si se mezclan 6 partes de

blenda en polvo, 5 y $\frac{1}{3}$ de carbonato cálcico y 1 de carbon pulverizado y se calienta la materia en un aparato conveniente, se obtiene el zinc reducido.

Ignórase si los precipitados que se forman cuando se tratan las disoluciones de las sales de zinc por los grados superiores de sulfuración de los metales alcalinos, son sulfuros correspondientes á estos, ó únicamente mezclas de azufre y sulfuro zincico. Es probable que sean sulfuros correspondientes.

Kersten asegura que en cierto procedimiento de fusion ejecutado en Freiberg, se formó una combinacion cristalizada en láminas ó en agujas de color amarillo de azufre, compuesta de 1 átomo de óxido zincico y 4 de sulfuro de este mismo metal = $Zn + 4Zn$.

Fosfuro de zinc.

Se prepara por el procedimiento ordinario. Tiene el color y el lustre del plomo; es un poco dúctil, y cuando se le lima despide un olor de fósforo. Si se espone en una retorta á un calor violento una mezcla de 6 partes de óxido zincico, 6 de ácido fosfórico y una de carbon en polvo, se obtiene una masa sublimada de color blanco argentino y de fractura vidriosa, que está dotada de lustre metálico. Como este sublimado se obtiene tambien cuando se destila en una retorta de vidrio enlodada una mezcla de 2 partes de zinc y 1 de fósforo, es probable que sea el fosfuro zincico perfectamente saturado de fósforo. Por este último método se forma al mismo tiempo un sublimado rojo cuya naturaleza todavía no ha sido examinada. Segun H. Rose, se obtiene el fosfuro de zinc bajo la forma de un polvo negro insoluble en el ácido clorohídrico, calentando el cloruro de zinc en una corriente de gas fosfuro hidrico. La descomposición se efectúa con lentitud y con produccion de gas ácido clorohídrico.

Carburo de zinc.

Se ignora en qué proporciones se combina este metal con el *carbono*, pero el zinc que se halla en el comercio le contiene casi siempre. Cuando se calienta el cianuro de zinc en vasos destilatorios, se obtiene un carburo que contiene mas carbono. Este carburo se presenta bajo la forma de un polvo negro, que se enciende cuando

se le echa sobre las ascuas, se quema con llama y deja por residuo óxido zincico.

Se pretende que el zinc puede disolverse en el gas hidrógeno; mas es probable que lo que se ha considerado como zinc fuese arsénico; porque aun el zinc destilado puede contener una pequeña cantidad de este metal.

Boronitruro de zinc.

Segun Balmain, se obtiene cuando se espone por algun tiempo á el color rojo blanco 1 parte de ácido bórico anhidro mezclado con $2\frac{1}{2}$ de ciantró de zinc, en un crisol cubierto en su parte interior con polvo de carbon; en seguida se digiere la materia con ácido nítrico, se la lava y deseca. Se presenta bajo la forma de un polvo blanco que resiste con una fuerza poco comun á la accion de los reactivos. Es insoluble en el agua régia y en las disoluciones concentradas de los álcalis cáusticos; se le puede calcinar hasta el rojo en el gas hidrógeno, en el gas cloro, en el vapor de cloruro mercúrico y en el de potasio sin que esperimente alteracion. Espuesto á la accion del soplete no se funde, pero da á la llama un color verde. Cuando se le calienta en el borde de la llama de una lámpara de alcohol, despide una luz azulada y fosforescente; proyectado sobre el clorato potásico fundido se quema con una débil luz de color azul. Espuesto á la accion del fuego en contacto con el cloruro de plomo y con el cloruro de plata, se descompone y produce cloruro zincico y boronitruros de estos metales. Esta combinacion se descompone lentamente y con produccion de amoniaco cuando se la funde con hidrato potásico.

Aleaciones de zinc.

El zinc se une fácilmente por medio de la fusion al *potasio* y *sodio*; la combinacion que resulta, por lo que respecta á su aspecto y propiedades químicas, se asemeja á las aleaciones que forman estos metales con el antimonio y con el bisnuto.

Se combina con tanta dificultad con el *selenio* como con el azufre. Si se calienta una mezcla de selenio y de zinc en un aparato destilatorio, el primero de estos cuerpos se estiende por la superficie del segundo y en cierto modo quedan combinados; pero si se prolonga la accion del calor destila el selenio y el zinc queda cubier-

to de una capa de color amarillo cetrino, que consiste en seleniuro de zinc. Cuando se hacen pasar los vapores de selenio por el zinc calentado hasta el rojo, la combinacion se efectúa con esplosion y las paredes interiores del vaso se cubren de un polvo cetrino. Si se trata en frio este seleniuro por el ácido nítrico diluido, se disuelve el zinc y el selenio queda bajo la forma de un polvo rojo, que se disuelve igualmente cuando se calienta el ácido.

El zinc se combina con el *teluro* con produccion de un vivo desprendimiento de calórico: la combinacion es gris y tiené lustre metálico; es porosa, de fractura cristalina, difícil de fundir é insoluble en el ácido clorohídrico concentrado.

Las mismas causas que se oponen á la combinacion del zinc con el azufre dificultan su union con el *arsénico*. La aleacion es gris y quebradiza.

Existe una combinacion semejante de *antimonio*.

Ya he hablado de las aleaciones que forma el zinc con los metales nobles al tratar de cada uno de ellos.

El zinc se combina fácilmente con el *mercurio*: una parte de zinc y dos de mercurio forman una amalgama que cristaliza cuando se enfria con lentitud. La amalgama constituida por una parte de zinc, otra de estaño y dos á tres de mercurio, se emplea para frotar las alnohadillas de las máquinas eléctricas.

La aleacion de zinc y *cobre* constituye el *laton*. Esta aleacion no se prepara siempre fundiendo directamente ambos metales; lo mas comun es calentar el cobre rodeándole de una mezcla de carbon y de calamina, en cuyo caso se reduce el zinc, pasa á el estado gaseoso y es absorbido por el cobre. Sin embargo, en el dia lá mayor parte del laton se prepara fundiendo juntamente el cobre con el zinc, pero es preciso operar con mucha circunspección, porque los metales se calientan al tiempo de unirse y la masa se halla lanzada con esplosion en todas direcciones, cuando ambos metales llegan á la temperatura á que se funde el cobre. Los fabricantes de instrumentos de música pretenden que el laton preparado por este último procedimiento, es menos denso y apropósito para la confeccion de ciertos instrumentos. Dos ó tres partes de cobre y una de zinc constituyen el laton ordinario, el cual tiene un color amarillo claro. A la temperatura ordinaria, esta aleacion es casi tan dúctil como el cobre, pero al calor rojo es quebradiza: se liquida á una

temperatura inferior á la que se funde el cobre. Su peso específico es próximamente una décima parte mayor que lo que indica el cálculo. Si se lava la superficie de esta aleacion con amoniaco cáustico se vuelve algunas veces blanca, á causa de que el cobre se oxida y se disuelve en el álcali antes que el zinc, que queda á descubierto pero si la locion se ejecuta con ácido clorohídrico, se disuelve primero el zinc y aparece roja. Partes iguales de zinc y cobre ó una parte del primero y cuatro del segundo forman una aleacion de un color amarillo-mas oscuro, que se asemeja á el oro, por cuya razon se le da el nombre de *similar*. Esta aleacion es maleable aun al calor rojo, y lo es mas cuando contiene un poco de acero. Con los nombres de *tumbaga*, *oro de Mannheim*, etc., se conocen otras muchas aleaciones de zinc y cobre. Esta es la ocasion de indicar un método de que hacen uso en Inglaterra para trasformar la superficie del cobre en laton, y producir un falso dorado. Se hierve una parte de zinc y doce de mercurio con ácido clorohídrico, tártraro crudo y agua, y se introduce el cobre en este líquido despues de haber limpiado perfectamente su superficie por medio del ácido nítrico. En este caso no es fácil esplicar en virtud de qué afinidad el cobre precipita á el zinc, en contra de la ley ordinaria; sin embargo, parece ser el resultado de una accion eléctrica, puesta en juego en la disolucion por la presencia del mercurio.

Segun Cooper, una mezcla de 16 partes de cobre, 1 de zinc y 7 de platino forma una aleacion tan semejante á el oro de 16 quilates ($\frac{633}{1000}$), que se puede hacer un uso ventajoso de ella para objetos de adorno. Es muy maleable, y cuando no contiene hierro se la puede reducir á hojas muy delgadas y estirar en hilos muy finos; pero $\frac{1}{2000}$ de hierro es suficiente para privarla de una gran parte de su maleabilidad. Espuesta á la accion del aire no se altera, y el agua fuerte ordinaria no la ataca, á no ser que se la caliente hasta la ebulicion. Para prepararla se funden primero el cobre y el platino debajo de una capa de carbon pulverizado y de borax, que se emplea como flujo; despues se separa la mezcla del fuego y se añade el zinc agitando al mismo tiempo la masa.

El zinc aumenta la dureza del *plomo* y le hace mas á propósito para recibir pulimento. Estos dos metales se unen en todas propor-

ciones, y conservan su maleabilidad aun cuando la cantidad de zinc sea doble que la del plomo.

El zinc forma con el *estaño* una aleacion poco dúctil, pero dura y sonora. Segun Rudberg esta aleacion se solidifica á $+ 204^{\circ}$. La combinacion que carece de punto de separacion, contiene 1 átomo de zinc y 6 de estaño. Cuando uno de estos metales entra en otras proporciones que las indicadas, se produce inmediatamente un punto de separacion, que es tanto mas elevado quanto mayor es el exceso en que se encuentra. Se prétende que entra zinc en el *pewter* de los ingleses.

Hasta el dia no se ha podido aleár el zinc con el *bismuto*.

Al tratar de las aleaciones en general he hecho mencion de los experimentos ejecutados por los hermanos Svamberg con las aleaciones de estaño, plomo y bismuto, que al modo que las aleaciones compuestas de dos metales y examinadas por Rudberg, tienen un punto de solidificacion fijo y puntos de separacion variables, segun las proporciones relativas de cada metal que hace parte de la aleacion. La aleacion de un 1 átomo de zinc, 2 de plomo y 9 de estaño, que se puede considerar como compuesta de $Zn Sn^3 + 2 Pb Sn^3$, tiene su punto de solidificacion invariable á $+ 168^{\circ}$.

Es difícil aleár el *hierro* con el zinc de modo que la mezcla contenga cantidades iguales de ambos metales; pero el zinc fundido disuelve fácilmente una pequeña porcion de hierro, por cuya razon el zinc del comercio contiene siempre hierro; hasta el zinc destilado, le contiene cuando se le separa del cuello de la retorta con un utensilio de hierro. A. de la Rive ha hecho ver que el zinc que contiene indicios de hierro se disuelve con mucha mas rapidez en los ácidos diluidos que el zinc puro. Segun Runge, el hierro aumenta la solubilidad del zinc hasta tal punto, que en circunstancias iguales, una disolucion de potasa cáustica disuelve unas 12 veces mas rápidamente el zinc que comunica con el hierro, que el que está en contacto con el platino. En los vasos de hierro, que se emplean en las fábricas de zinc para fundir este metal despues de destilado y reducirle á planchas se forman unas escrescencias mamelonadas, que son mucho menos fusibles que el zinc; las cuales, segun Berthier, contienen 94,79 partes de zinc, 5,00 de hierro y 0,24 de carbono. A. Erdmann sometió á la analisis los cristales aciculáres separados de un pedázo de zinc destilado que habia estado por algun tiempo en el

agua sobre cloruro argéntico que habia sido reducido por este metal. Estos cristales estaban compuestos en 100 partes de 93,193 de zinc, 6,524 de hierro y 0,283 de plomo. Contenan para un átomo de hierro unos 12 de zinc.—Volveré á ocuparme acerca de la combinacion de estos metales al hablar del hierro.

El zinc se emplea para fabricar el laton; reducido á láminas se destina á los mismos usos que el plomo y el cobre. Se han hecho algunas tentativas en estos últimos años para emplearle en la confeccion de utensilios de cocina, pero sin resultado, á causa de que los ácidos libres le atacan inmediatamente.

El óxido y las sales zíncicas se usan en medicina tanto al interior como al exterior. Las preparaciones de zinc administradas interiormente obran con mucha eficacia como fortificantes, astringentes y antiespasmódicas. El sulfato obra como emético con rapidez y seguridad; segun las circunstancias se toman desde quince hasta sesenta granos. Exteriormente se emplea el óxido zíncico, las disoluciones del sulfato, ó bien el emplasto de óxido zíncico y plomo como desecantes, fortificantes y astringentes.

15.º DEL NIKEL.

(*Niccolum*)

El nikel es uno de los metales que menos abundan en la naturaleza. El mineral mas común de este metal es el *kupfernikel*, en el que existe unido á el arsénico. Se le encuentra tambien, aunque rara vez, combinado con el azufre y en el estado de arseniato níquelico. En Suecia se le halla próximo á Klefva, en la diócesis de Alstuda, en Smalandia; en una capa gruesa de piritá magnética, con la cual se encuentra combinado en estado de sulfuro níquelico; el nikel existe en esta localidad en la proporcion de un 3 por ciento. Este metal hace tambien parte casi siempre de las piedras meteóricas. La combinacion que forma con el arsénico tiene el mismo color que el cobre metálico, y como los mineros alemanes, que fueron quienes la descubrieron, trataron en vano de extraer el cobre de este mineral, le dieron el nombre de *kupfernikel* (cobre nikel). El célebre mineralogista sueco Cronstedt, halló en 1751 que este mineral contenia un metal particular; al que denominó *nikel*; descubrimiento que Bergman confirmó despues con numerosos experimentos que hizo con el mayor cuidado.

En estos últimos años es cuando se ha principiado á explotar el

nikel en grande; pero su estraccion es mas bien objeto de un laboratorio de productos químicos que de la metalurgia.

Se han propuesto para este objeto una porcion de procedimientos, pero con la mayor parte de ellos solo se obtienen resultados muy imperfectos. La estraccion del nikel se divide en dos operaciones principales; la una consiste en privarle del arsénico, y la otra en separarle de los metales cuyos óxidos hacen el papel de bases, entre los cuales el cobalto que acompaña constantemente al nikel, es el que se separa con mas dificultad.

Para estraer el nikel se toma, bien sea el nikel arsenical, que procede principalmente de Schneeberg, en Sajonia, y de Riechelsdorf, en Hesse, ó bien un producto que se obtiene en las fábricas de azul de cobalto, *cobalt speiss*, que se compone de arsénico y nikel, y contiene, como el kupfernikel, otros metales en estado de mezcla. Se reduce el mineral de nikel á polvo, y se le tuesta, primero solo y despues con carbon pulverizado; se repite varias veces esta operación, mezclándole en cada una de ellas con nueva cantidad de carbon en polvo, hasta que no se desprendan vapores arsenicales. Quanto mas completa es la tostacion, tanto menor es la cantidad de arsénico que queda en él. Para privarle completamente de este último metal se conocen varios métodos; los indicaré todos, porque unos convienen en un caso y otros en otro.

1.º Se disuelve el producto de la tostacion en ácido clorohídrico concentrado, se filtra el líquido, se evapora hasta sequedad y se calienta la masa hasta el rojo. El arsénico que existia en el mineral tostado se convierte por este medio en ácido arsénico y se disuelve; mas al desalojar el exceso de ácido clorohídrico por el fuego, los arseniatos metálicos se hacen insolubles en el agua, y por consiguiente ésta disuelve únicamente el cloruro de nikel exento de arsénico. Cuando el mineral contiene mucho hierro, la porcion que queda por disolver es arseniato férrico, y en la disolucion existe hierro. Si, por el contrario, la cantidad de hierro que se halla en el mineral es tan corta que la disolucion de cloruro de nikel no contiene la menor porcion de él, en el residuo insoluble existe nikel, y en proporcion tanto mas considerable, quanto mayor es la cantidad de arsénico que ha quedado despues de la tostacion.

2.º Se introduce el mineral tostado en un crisol, se le mezcla con ácido sulfúrico y se espone la materia á un calor suave, que no

debe llegar hasta el rojo, de suerte que el ácido sulfúrico escedente pueda volatilizarse; se disuelve la sal que resulta en agua, se añade sulfato potásico á la disolucion y se la evapora hasta un punto tal que pueda cristalizar. Se obtiene en este caso sulfato potásico níquelico que, segun los ensayos de Proust y de Richter, carece de arsénico. Para evitar la tostacion, que exige mucho tiempo, ha propuesto Thomson disolver el mineral de nikel en una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido nítrico; por cuyo medio se consigue convertir el arsénico en ácido arsenioso, el cual cristaliza en parte por el enfriamiento. Despues se añade al líquido sulfato potásico, y se hace que cristalice á fin de obtener la sal doble de que hemos hecho mencion; pero no debe considerarse esta sal como exenta de los óxidos metálicos que contiene el mineral de nikel; porque estos forman con el sulfato potásico sales dobles, que cristalizan del mismo modo, tienen la misma composicion que la sal níquelica, y hacen parte de los cristales de esta última sal en estado de simple mezcla.

3.º Se disuelve el mineral tostado en el ácido clorohídrico, se añade nitrato férrico á la disolucion, y se vierte poco á poco amoníaco hasta que se sature: se obtiene primero un precipitado blanco, que es arseniato férrico, y despues otro pardo rojizo, que es óxido férrico, ó por lo menos subarseniató férrico. Si el precipitado que se forma despues del blanco, en vez de ser rojo tiene un color verde, es señal de que se precipita arseniato níquelico, y en este caso es preciso añadir mas nitrato férrico al líquido. Despues que se ha precipitado la mayor parte del óxido férrico, se hierve el líquido á fin de separar las últimas porciones de hierro, el que se deposita en estado de subnitrato férrico. Los fundamentos de este método han sido propuestos por Berthier.

4.º Se tuesta el mineral y se le calcina fuertemente; se le disuelve en ácido nítrico, y se neutraliza la disolucion por un álcali hasta tanto que se vea aparecer un precipitado; se vierte entonces gota á gota una disolucion de acetato plúmbico, ínterin se observa que se forma precipitado; el cual consiste en una mezcla de subarseniató plúmbico y arseniató férrico; y el líquido queda ácido por el ácido acético que no puede rétener en disolucion estas dos sales. En seguida se hace pasar por el líquido una corriente de gas sulfido hidrico, á fin de precipitar el esceso de óxido plúmbico.

Respecto á esto, hay que advertir que no se puede emplear el nitrato plúmbico en lugar del acetato, porque el líquido contendría ácido nítrico libre que disolvería una parte del ácido arsénico.

5.º Se pulveriza groseramente el mineral, sin tostar, y se le introduce en un aparatito destilatorio, por el cual se hace pasar con lentitud una corriente de gas cloro. Calentando con mucha suavidad el polvo, se forman cloruros de arsénico y de azufre, en el caso que todavía contenga el mineral azufre y arsénico. Estos dos cloruros destilan, en tanto que quedan en la retorta los cloruros de níquel, de hierro, de cobalto, etc., exentos de arsénico y solubles en agua. Este método es preferible á cualquiera otro en los ensayos analíticos que exigen mucha exactitud.

6.º Hay además otro método mas seguro, menos dispendioso y de mas fácil ejecucion, debido á Woehler. Se pulveriza finamente el mineral, sin tostar, y se le mezcla con tres partes de potasa é igual cantidad de azufre: se calienta la materia en un crisol de Hesse tapado, primero con suavidad para que la masa no se salga por los bordes del crisol; y despues hasta el rojo, á fin de que se funda. Cuando está fria se la quebranta y se la echa en agua, que disuelve el sulfuro de potasio y todo el arsénico; y queda un polvo cristalino con lustre metálico, que es sulfuro de níquel; despues se decanta el líquido y se lava repetidas veces el residuo con agua caliente, hasta que se observe que no contiene mas sulfuro alcalino. Para lavarle no hay necesidad de echar el polvo sobre un filtro, porque como es bastante pesado, se deposita al momento; por consiguiente se le puede lavar con facilidad en el mismo vaso. Hay que advertir que no se debe esponer la masa á una temperatura demasiado elevada, á causa de que el sulfuro de níquel formaria unos grumos laminosos, en los cuales pudiera quedar interpuesto un poco de hígado de azufre arsenífero, y por lo tanto la locion seria mas difícil. Se disuelve el sulfuro de níquel en el ácido nítrico, ó lo que es menos dispendioso, en el sulfúrico; al que se añade poco á poco pequeñas cantidades de agua fuerte. La teoría de esta operacion es la siguiente: El potasio, el níquel y el arsénico se unen al azufre; la combinacion de azufre y de arsénico que resulta hace, respecto á los otros dos sulfuros, el papel de ácido; como que de estas dos bases el sulfuro potásico es la mas fuerte, se combina con todo el sulfuro de arsénico y forma un subsulfoarseniato po-

tásico muy soluble en el agua, en tanto que el sulfuro de níquel queda separado totalmente de la masa fundida.

7.º Liébig propone el método siguiente: Se tuesta con cuidado el mineral de níquel, y se le mezcla en una caldera de plomo con la mitad de su peso de espato flúor, y 3 á 3 ½ veces el mismo peso de ácido sulfúrico; por cuyo medio se forma un fluoruro de arsénico volátil, que se desprende por una chimenea que aspire bien; se favorece además el desprendimiento de este fluoruro agitando continuamente la masa, lo que impide el que se adhiera ésta al fondo de la caldera. Cuando no se desprende mas fluoruro de arsénico se calienta la masa en un crisol para espulsar completamente el exceso de ácido sulfúrico que se ha puesto, y despues se disuelve la sal níquelica en agua.

Cuando ya tenemos, por cualquiera de estos métodos, una disolucion de níquel exenta de arsénico, se procede á separar el hierro. Si este metal se halla en estado de óxido férrico, se le precipita á la temperatura de la ebulcion, por el carbonato potásico, el que se añade por pequeñas porciones. Se produce en este caso una viva efervescencia y se precipita una subsal férrica, antes de que se sature todo el ácido libre. Si se halla formando una sal ferrosa, se hierva la disolucion con nitro y ácido sulfúrico para trasformarle completamente en óxido férrico, y despues se le precipita como en el caso anterior; en seguida se precipita el cobre haciendo pasar una corriente de gas sulfido hídrico al través del líquido, en cuyo caso solo contiene óxido níquelico y óxido cobáltico. Para separar estos dos óxidos se conocen tres métodos, el primero debido á Phillips, el segundo á Laugier y el tercero á Berthier.

1.º El primer método es muy á propósito cuando hay que separar grandes cantidades de níquel y pequeñas porciones de cobalto; consiste en mezclar la disolucion con amoniaco cáustico, hasta que los óxidos que se precipitan en un principio se redissuelvan. Se añade á la disolucion azul agua privada de aire, se la vierte en un vaso que se pueda tapar, y despues se echa potasa cáustica, hasta que se obtenga una cantidad considerable de un precipitado verde manzana y la disolucion haya perdido su color azul; en seguida se tapa el vaso y se abandona el líquido al reposo. Cuando se ha aclarado el líquido presenta un color rojo mas ó menos oscuro, segun la mayor ó menor cantidad de cobalto que contiene. Se decanta el

líquido, se echa la masa sobre un filtro y se la lava con agua hirviendo. En esta operación se precipita el óxido níquelico de su disolución en el amoníaco, y el óxido cobáltico queda disuelto, el cual tiene desde este momento suma tendencia á convertirse en sobreóxido, que se precipita bajo la forma de un polvo negro; por esta razón es preciso hacer uso de agua exenta de aire. Cuando el agua que se emplea contiene aire, se precipita con el hidrato de óxido níquelico un hidrato verde de sobreóxido cobáltico y óxido níquelico, mezcla que se parece tanto al primero de estos hidratos, que es difícil distinguirla por solo el color. Además es necesario que la disolución esté diluida, porque en este caso el óxido cobáltico no se sobreoxida con tanta facilidad. Para asegurarnos de que el óxido níquelico que se ha precipitado se halla exento de cobalto, se le trata por un ácido diluido, que debe disolverle totalmente, sin que quede polvo negro; este consistiría en sobreóxido de cobalto, el que se podría separar de la disolución níquelica, filtrándola rápidamente; mas es preciso que el ácido no predomine demasiado, porque en este caso el óxido cobáltico se disolvería pasado algún tiempo.

2.º El método de Laugier conviene especialmente cuando sucede lo contrario que en el caso anterior: le describiré al hablar del cobalto.

3.º El método de Berthier consiste en precipitar á la vez los óxidos níquelico y cobáltico por la potasa cáustica, en lavar el precipitado y desleírle, estando todavía húmedo, en agua, por la que se hace pasar una corriente de gas cloro. El óxido cobáltico se convierte en sobreóxido, y se forma eloruro de níquel que se disuelve, y también clorato níquelico, si hay la cantidad suficiente de óxido cobáltico para absorber todo el oxígeno del óxido níquelico. Cuando predomina el óxido níquelico, el sobreóxido de cobalto se halla exento de níquel, al paso que si prepondera el óxido cobáltico, el de este metal contiene al mismo tiempo un poco de sobreóxido de níquel.

El óxido níquelico exento de cobalto se precipita de su disolución por medio de un álcali puro ó de un carbonato alcalino. Si se le quiere emplear para extraer el níquel metálico, se le digiere con una disolución de ácido oxálico, se deseca el oxalato níquelico insoluble que se forma, y se le calcina suavemente en un crisol ta-

padó; el ácido oxálico reduce el óxido níquelico con producción de gas ácido carbónico, y el metal queda bajo la forma de una masa esponjosa. Para fundir el níquel se le introduce en un crisol enlodado, se le cubre con polvo de vidrio exento de metal y se le espone á la temperatura mas elevada que nos es dable producir en un horno de manga; el vidrio sirve de fundente para facilitar la reunión del polvo metálico. Richter cree haber hallado que se puede reducir el níquel á una temperatura elevada, sin necesidad de emplear ningun cuerpo combustible. En efecto, dicho quimico le redujo por este medio, introduciendo el óxido níquelico puro en un crisol de Hesse tapado, y esponiéndole al mayor calor que se puede producir en un horno de porcelana; consiguió obtener así una parte del metal reducido y fundido, ínterin que la otra porcion del óxido formado se habia escoriificado con la masa del crisol. Posteriormente, Liebig y Woehler han demostrado que el metal se reduce en estas circunstancias por la accion que ejerce el gas óxido carbónico, y en general por la de los gases combustibles que proceden de la leña, y se hallan contenidos en el aire del horno de porcelana candente; así que para evitar la reduccion basta impedir el acceso de estos gases.

El carbon no es el único cuerpo que reduce con bastante facilidad el óxido níquelico; el gas hidrógeno tiene tambien esta propiedad. Si se ejecuta la reduccion por medio de este gas á un calor rojo blanco, el metal que resulta forma una especie de frita de color gris; pero si la temperatura apenas llega al rojo naciente, el metal reducido posee, después de haberle dejado enfriar en medio del gas, la propiedad de inflamarse y de convertirse en óxido níquelico cuando se le espone al aire. Si el óxido níquelico se halla mezclado con una corta cantidad de una tierra precipitada al mismo tiempo que él, el níquel se inflama al aire, aun cuando se le haya reducido por medio del gas hidrógeno á el calor rojo cereza. (*Véase mas adelante la reduccion del hierro por el gas hidrógeno*).

Quando el níquel fundido no contiene cobalto es de color blanco argentino, inalterable al aire y perfectamente dúctil, ya sea en frio ó al calor rojo; de suerte que se le puede reducir á hojas de 0,014 de línea de espesor, y á hilos del diámetro de 0,007 de línea. Es casi tan refractario como el manganeso. Segun Regnault, su calorífico específico es=0,10863, y segun Dulong y Petit, =0,1035. Su

peso específico, segun Richter, es de 8,279, y cuando está forjado, de 8,666. Tuppiti ha hallado que el peso específico del metal reducido por medio del polvo de carbon es de 8,38, y despues de forjado, de 8,82. Este metal es casi tan magnético como el hierro, y conserva la propiedad magnética que le ha sido comunicada, de suerte que se pueden construir brújulas con él. Pierde fácilmente su polaridad cuando se le espone á una temperatura elevada; segun Pouillet, basta para esto un calor de $+ 350^{\circ}$.

El nikel se inflama á una temperatura muy elevada en el gas oxígeno; por ejemplo, cuando se le coloca sobre un carbon y se enciende éste haciendo llegar despues una corriente de dicho gas. He visto tambien que un hilo de nikel, en cuya estremidad se habia fijado un áscua, se inflamaba en una corriente de gas oxígeno, y continuaba quemándose por algunos instantes con producción de chispas, del mismo modo que el hierro, pero menos brillantes. Gehlen ha quemado en el gas oxígeno, un hilo de nikel y otro de hierro reunidos.

El nikel se disuelve, aunque con lentitud, en el ácido clorohídrico y en el ácido sulfúrico diluido con desprendimiento de hidrógeno. El ácido nítrico le disuelve tambien despues que se ha convertido en óxido nikélico el agua régia no le sobreoxida. Sus disoluciones son verdes.

El átomo de nikel pesa 369,765, y se representa por Ni.

ÓXIDOS DE NIKEL.

Se ignora todavía cuántos grados de oxidacion forma el nikel, pero está demostrado que posee un óxido y dos sobreóxidos, á los que puede denominarse óxido nikélico, sobreóxido nikeloso y sobreóxido nikélico.

1.º *Oxido nikélico.*

Se obtiene, bien sea disolviendo el nikel en el ácido clorohídrico concentrado ó en el ácido nítrico, precipitando el óxido por un álcali y calcinándole, despues de haberle lavado y desecado, ó bien calcinando el nikel con nitro, á fin de oxidarle, ó finalmente descomponiendo el nitrato nikélico al fuego. Tiene un color gris ceniciento oscuro; no es magnético, y se disuelve fácilmente en los ácidos, pero no es soluble en la potasa ni en la sosa cáusticas. El óxido

nikélico forma un *hidrato* voluminoso de color verde de manzana, que se obtiene precipitando su disolucion por un esceso de potasa cáustica ; pero hay que lavarle despues con agua hirviendo para separar el álcali que le adhiere. Segun las investigaciones de Tupputi, se le obtiene bajo la forma de un polvo cristalino, de color verde claro, euando se disuelve el carbonato nikélico en el amoniaeo cáustico y se descompone el líquido por la evaporacion. En el hidrato de óxido nikélico, el agua y el óxido contienen las mismas cantidades de oxígeno, es decir, que está formado de un átomo de los dos principios constituyentes, $=\ddot{\text{Ni}}\ddot{\text{H}}$.

El óxido nikélico tiene mucha tendencia á combinarse con las bases salificables. Se disuelve en el amoniaeo y le da un hermoso color azul celeste ; la potasa, el agua de barita y de estronciana le precipitan de esta disolucion. Si se vierte un esceso de amoniaco en la disolucion del óxido nikélico en un ácido que contenga á la vez otro óxido metálico ó una tierra, el amoniaeo deja siempre sin disolver una porcion del óxido nikélico que se hallaba combinado con el otro óxido ó la tierra ; segun esto, el amoniaco no es muy á propósito para separar el óxido nikélico de otros cuerpos insolubles en este líquido. Todas las bases mas débiles que el óxido nikélico, tales como la alumina y el óxido férrico, se conducen con él del mismo modo que los ácidos y retienen una corta cantidad ; al paso que él hace veces de ácido respecto á las bases mas fuertes, y por consiguiente le retienen con mayor fuerza cuando se trata de disolverle por medio del amoniaeo. El compuesto de óxido nikélico y potasa se descompone cuando se le lava ; el agua disuelve el álcali y queda solo el hidrato. El amoniaco se desprende por la evaporacion, y se pueden separar las tierras alealinas precipitándolas por medio del sulfato ó del carbonato amónicos. Para separar la magnesia es preciso precipitar el óxido por el sulfhidrato amónico y descomponer despues el esceso de este último con algunas gotas de vinagre. El nikel se precipita entonces en estado de sulfuro y la magnesia queda disuelta en el líquido. Se pueden separar del nikel la mayor parte de los óxidos metálicos descritos hasta aquí, haciendo pasar por la disolucion una corriente de gas sulfido hidrico. En cuanto á los que no es aplicable este medio, se separan precipitando dicha disolucion por un carbonato alcalino y tratando el precipitado por el

amoniaco cáustico. El óxido zíncico es el único que se exceptúa de esta regla, á causa de que se disuelve y le precipitan los mismos reactivos que al óxido níquelico; sin embargo, se consigue disolver la mayor parte del óxido zíncico tratando la mezcla de los dos óxidos por la potasa cáustica; pero para que la separacion sea completa es preciso mezclar el óxido níquelico zíncífero con azúcar puro y carbonizar la materia en un crisol de porcelana; se tapa el crisol y se introduce en otro que se tapa tambien, y se les espone por espacio de una hora á el calor rojo blanco. Por este medio se reducen los óxidos; el zinc se volatiliza y queda el níquel sobresaturado de carbono; se disuelve este en el ácido nítrico, se filtra el líquido para separar el residuo carbonoso, y se convierte el nitrato en óxido níquelico. Este óxido se disuelve por la fusion en el vidrio y en los flujos, y les da un color oscuro de jacinto cuando estan calientes, pero pierden parte de su intensidad por el enfriamiento.

Segun las esperiencias de Rothoff, el óxido níquelico se compone de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Níquel	78,71	1
Oxígeno	21,29	1

Peso atómico, = 469,675; fórmula, = NiO ó Ni.

2.º *Sobreóxido níqueloso.*

Se obtiene descomponiendo el nitrato níquelico á una temperatura inferior al rojo, ó digiriendo el hidrato níquelico en la disolucion de un clorito. El sobreóxido níqueloso es negro, y deja desprender oxígeno cuando se le calienta hasta el rojo, ó se le digiere con el ácido sulfúrico ó el nítrico. El ácido clorohídrico le disuelve con desprendimiento de gas cloro; se disuelve asimismo en una mezcla de amoniaco y de carbonato amónico con produccion de gas nítrógeno; en ambos casos el sobreóxido se reduce al estado de óxido níquelico.

El sobreóxido nikeloso está formado de :

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Nikel	71,86.	2
Oxigeno	28,14.	3

Peso atómico, =1039,35 ; fórmula, =NiO^{...} ó Ni.

Cuando se trata la disolucion de una sal de nikel por una mezcla de sosa cáustica y de clorito de la misma base, se forma un precipitado negro, que segun Winckelblech es sobreóxido nikeloso; el cual se disuelve en el amoniaco cáustico con desprendimiento de gas hidrógeno y el líquido azul contiene óxido níquelico disuelto en el amoniaco. Está compuesto en cien partes de 75,491 de sobreóxido

nikeloso, y 24,509 de agua=^{...}Ni H. .

El sobreóxido nikeloso tiene suma tendencia á combinarse con los óxidos metálicos básicos. Si se echa en el agua una mezcla de hidrato de óxido níquelico y de otro óxido metálico y se hace pasar una corriente de gas cloro, se obtiene una combinacion de sobreóxido nikeloso con el óxido metálico añadido, del cual, una parte se disuelve en el líquido en estado de cloruro y de clorito. Si se ha hecho uso del óxido zincico, no se le puede separar de su combinacion con el sobreóxido por medio de el álcali cáustico. Cuando el óxido níquelico se halla aislado, se disuelve completamente y se forman cloruro é hipoclorito ó clorito níquelicos.

3°. *Sobreóxido níquelico.*

Segun Thénard, se obtiene este cuerpo tratando el hidrato níquelico por el sobreóxido hidrico, con las precauciones que hemos indicado al describir los sobreóxidos de cobre y de zinc. Tiene un color verde claro sucio, y se parece en cuanto á sus propiedades á los sobreóxidos de estos dos metales. No obstante, Thénard cree que la existencia de este óxido no está suficientemente probada. Contiene agua.

Nitruro de nikel.

Segun las esperiencias de Schrötter se obtiene este compuesto

cuando se espone el óxido níquelico á una temperatura de $+ 260^{\circ}$ en una corriente de gas amoníaco ; se ignoran aún sus propiedades.

Sulfuro níquelico.

El níquel se combina fácilmente con el azufre con desprendimiento de luz. El sulfuro que resulta tiene un color amarillo agrisado y lustre metálico ; es atraible por el imán y se disuelve en el ácido nítrico y en el agua régia. Espuesto á el calor rojo se descompone y produce una eflorescencia de un hermoso color verde. Se obtiene tambien el sulfuro níquelico fundiendo el óxido níquelico con azufre, ó reduciendo el sulfato de este metal por el carbon en polvo ; mas segun Berthier, pierde por este medio una corta cantidad de azufre. Al tratar de las operaciones que tienen por objeto el descomponer el níquel arsenical, indiqué cómo se prepara el sulfuro de níquel por medio de la fusion con el hígado de azufre. El sulfuro níquelico se halla en el reino mineral cristalizado en agujitas sumamente finas, por cuya razon se le ha dado el nombre de níquel capilar (*haarkies*). Se prepara este sulfuro por la via húmeda haciendo atravesar una corriente de gas sulfido hidrico por una disolucion de una sal níquelica neutra ; el níquel se precipita hasta que la disolucion contiene cierto exceso de ácido. Sin embargo, segun Gay-Lussac, se precipita completamente cuando se halla disuelto en el ácido acético. Hé aquí por qué cuando se quieren precipitar por medio del gas sulfido hidrico, los metales que existen en la disolucion níquelica, es preciso añadir un exceso de ácido á fin de que el níquel no se precipite. El sulfuro níquelico obtenido por este procedimiento tiene un color amarillo pardusco casi negro. Se disuelve en un exceso de un sulfhidrato ; la disolucion tiene un color amarillo pardusco, y cuando contiene mucho níquel es negra y opaca. No se consigue privar al níquel del arsénico por medio del gas sulfido hidrico sino con mucha lentitud ; en razon á que al disolver el mineral en el ácido nítrico, una parte del arsénico se convierte en ácido arsénico, el cual se descompone con mucha lentitud por dicho gas ; pero se logra separarle con prontitud saturando primero el líquido con ácido sulfuroso, que reduce el ácido arsénico á ácido arsenioso, y desalojando despues el exceso de ácido sulfu-

roso por la ebulicion. El sulfuro níquelico preparado por la via húmeda se disuelve en caliente en el ácido clorohídrico con desprendimiento de gas sulfido hídrico. Si se precipita el sulfuro de arsénico al mismo tiempo que el de níquel, quedará sin disolverse en el ácido una sulfosal constituida por ambos sulfuros. El sulfuro de níquel se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Níquel	64,76	1
Azúfre	35,24	1

Peso atómico, =570,84 ; fórmula, =NiS ó Ni.

Arfvedson ha descubierto otro grado de sulfuracion, al que se puede denominar *subsulfuro de níquel*, que se obtiene haciendo pasar una corriente de gas hidrógeno por el sulfato níquelico calentado hasta el rojo. Al principio de la operacion se desprende ácido sulfuroso y vapor acuoso, y la sal se convierte en una masa de color amarillo bajo y aspecto metálico, la que se funde fácilmente en vasos de vidrio cuando se aumenta la temperatura. Se diferencia esta combinacion de la anterior en su mayor fusibilidad y en que tiene un color mas claro. El níquel se halla combinado con la mitad menos de azúfre que en el sulfuro precedente. Está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Níquel	78,611.	2
Azúfre	21,389.	1

Peso atómico, =940,515 ; fórmula, =NiS ó Ni.

Se obtienen otros grados mayores de sulfuracion, los cuales no han sido todavía examinados, precipitando las disoluciones de las sales de níquel por los bi-, tri- y persulfuros alcalinos.

Fosfuro de níquel.

El fósforo se combina fácilmente con el níquel, y el compuesto que resulta se presenta bajo la forma de una masa blanca, dura, muy fusible, y de testura fibrosa. Cuando se le espone á el calor rojo, en el aire libre, se descompone. Segun H. Rose, se obtiene un fosfuro de níquel de color gris, calentando el cloruro níqueloso en

una corriente de gas fosforo hidrico. Este fosforo es insoluble en el ácido clorohídrico, pero muy soluble en el ácido nítrico. Su composición es $\text{Ni}^3 \text{P}$. Cuando se calienta el subfosfato níquelico en una corriente de gas fosforo hidrico, resulta un producto que tiene la misma composición, pero se diferencia por sus propiedades. Esta combinación se forma con facilidad; es negra y pulverulenta; cuando se la espone á la llama del soplete, esta no es fosforescente.

Carburo de nikel.

El nikel se une al *carbono* cuando se funde una mezcla de estos dos cuerpos. Si se disuelve este compuesto en el ácido clorohídrico, queda por residuo carbon, que se asemeja por su aspecto al grafito.

Aleaciones de nikel.

El nikel se combina fácilmente con el *arsénico*, y retiene este metal con fuerza, aun cuando se le esponga al calor mas intenso. Esta aleacion no es atraible por el iman. En el reino mineral se hallan dos compuestos de arsénico y nikel; el que contiene menos cantidad de este último metal se le conoce con el nombre de *kupfernikel*, y está formado de dos átomos de nikel y un equivalente de arsénico = $\text{Ni}^2 \text{As}$; tiene un color amarillo de cobre y mucho lustre. Se le ha encontrado algunas veces cristalizado en Richelsdorf, en Hesse. El otro compuesto, que se denomina *nikel arsenical*, es blanco, y cuando se le calienta en vasos cerrados abandona parte del arsénico y se convierte en *kupfernikel*. Su fórmula es Ni As . Se halla tambien en Loos, en Suecia, un compuesto formado de sulfuro y arseniuro níquelicos, que se denomina *nikelglanz* (mina blanca de nikel). Su verdadera composición se cree que debe espresarse por la fórmula $\text{Ni S}^2 + \text{Ni As}$. Este mineral contiene algunas veces un poco de antimonio, el cual reemplaza al arsénico, átomo por átomo. — En el cobalto arsenical de las fábricas de azul esmalte se hallan algunas veces cristales muy bien formados, que segun Woehler contienen 45,87 por ciento de arsénico, = $\text{Ni}^3 \text{As}$. Estos cristales son octaedros cuadrados, cuyas puntas terminales se hallan por lo comun truncadas, hasta tal punto que forman tablas de cuatro planos. Tienen un color rojizo, pero mucho mas bajo que el del *kupfernikel*. — Cuando se reduce por medio del carbon en

polvo el arseniato níquelico obtenido por precipitacion, resulta un beton metálico de color blanco, no maleable, y de testura fino-granosa, el cual carece de propiedades magnéticas; en este caso el níquel se halla combinado con la mitad de arsénico que existe en el kupferníkel. Una corta cantidad de arsénico no priva al níquel de su maleabilidad ni de su propiedad magnética, pero le hace mas fusible; hé aqui por qué en los ensayos al soplete se obtiene un glóbulo de níquel maleable y magnético, á pesar de que el metal puro no se pueda fundir por este medio.

Cuando se calienta una mezcla formada de átomos iguales de níquel y *antimonio* reducidos á polvo, ambos cuerpos se combinan con produccion de luz, y producen una masa de color rojo violado claro, que se parece bastante al kupferníkel. Esta combinacion existe naturalmente formada, y se la halla en Andreasberg, en Harz; está compuesta de Ni² Sb. Cuando contiene mayor cantidad de antimonio es de color gris de plomo.

El *titano* se une al níquel por medio de la fusion. Segun Damour, el *mercurio* se amalgama con el níquel cuando se disuelve una sal níquelica en el amoniaco caústico, y se digiere la solucion en un vaso tapado con una amalgama formada de una parte de zinc y seis de mercurio: el zinc precipita el níquel y este se une al mercurio. Se desprende al mismo tiempo un poco de hidrógeno. La descomposicion se efectúa con lentitud, y cuando el líquido se halla saturado de cierta cantidad de zinc, es preciso renovarle; operacion que hay que repetir hasta tanto que no se desprenda mas hidrógeno por la adicion del líquido. Se obtiene por este medio una amalgama, que se la pulveriza y hierve por algunos instantes con ácido sulfúrico muy diluido, á fin de separar hasta el menor indicio de zinc. Esta amalgama es atraible por el iman y se oxida cuando se la espone al aire.

La aleacion de níquel y zinc constituye una masa blanca y quebradiza; entra en la composicion del packfong de los chinos.

El *estaño* y el níquel forman una aleacion blanca y quebradiza, que se inflama á una temperatura elevada.

El níquel se une al *hierro* (Véase este metal) y al *cobalto*, por medio de la fusion; pero estas aleaciones, asi como la mayor parte de las que forma el níquel, son poco conocidas. Hay todavía bastantes metales con los que no se ha ensayado combinarle.

La aleacion de nikel que ofrece mas interes, que es casi la única de que se hace uso, es una mezcla de cobre, zinc y nikel, que se conoce en China desde largo tiempo con los nombres de *packfong* ó *tutenag*. En el dia se fabrican, especialmente en Alemania, cantidades considerables de esta aleacion, á la que se da el nombre de *argentan* ó *metal de Argel*, la cual se emplea para la confeccion de diferentes objetos, tales como cucharas, tenedores, candeleros, adornos de guarniciones de caballo, armas etc. El *argentan* tiene un color blanco muy semejante al de la plata, y es susceptible de un hermoso pulimento; es maleable y se le puede reducir á laminas y á hilos. Se obtienen diferentes especies variando las proporciones de los metales constituyentes; por lo general podemos considerarle como un laton, al que se ha añadido $\frac{1}{4}$ de su peso de nikel. Entre estas mezclas hay una de que se hace mucho uso, que da una aleacion muy blanca y muy maleable, y está constituida de 3 partes de cobre, 1 de nikel y otra de zinc. — Partes iguales de nikel y cobre ó una parte del primero y dos del segundo, producen tambien aleaciones maleables de un hermoso color blanco, susceptibles de buen pulimento.

Me parece que fué Gahn el que descubrió que el color blanco del metal maleable de los chinos es debido á la presencia del nikel. Habiéndose encontrado la piritá nikelífera en los alrededores de Fahlun, hizo uso de ella para establecer una fábrica de *packfong*, que en el dia ya no existe.

Tupputi ha examinado la accion que ejercen las sales níquelicas en los perros, y ha observado que escitan un vómito violento con síntomas convulsivos, pero no matan al animal. Estos hechos han sido confirmados por las experiencias de C. G. Gmelin.

16.º DEL COBALTO.

(*Cobaltum*).

El cobalto, del mismo modo que el nikel, se encuentra principalmente combinado con el arsénico. Los minerales de cobalto mas comunes son el *speiscobalt*, que es un arseniuro cobáltico mezclado con cantidades variables de otros metales, y el *glanzcobalt*, que es un compuesto de arseniuro y sulfuro de cobalto. Se encuentra tam-

bien, aunque rara vez, en estado de sulfuro, de arseniato y de sulfato cobálticos.

Casi siempre hace parte de los aerolitos. La mina de cobalto mas estimada es la de Tunaberg en Sudermania.

Hace ya algunos siglos que se emplean los minerales de cobalto para dar á el vidrio el color azul. Se cree que un fabricante de vidrio llamado Schurer fué el que los empleó por primera vez en Alemania en el año de 1540; pero el metal no fué descubierto hasta en 1733 por el químico sueco Brandt. Su nombre se deriva de *cobolt*, *cobolus*, denominacion con que designaban los obreros supersticiosos de la edad media á un genio malo de las minas; y parece que las de cobalto han recibido este nombre porque su apariencia daba esperanzas ilusorias. Pero desde que las fábricas de vidrio y porcelana hacen un consumo tan considerable de las combinaciones de cobalto como materia colorante, su explotacion ha sido productiva.

Como el cobalto en estado metálico carece de usos, jamas se prepara en grande; por esta razon los químicos le estraen en sus laboratorios; es bastante difícil obtenerle perfectamente puro. En general se siguen los mismos procedimientos que en la estraccion del nikel. Se elimina el arsénico y los demas metales estraños por los medios que he indicado, hasta que solo quede el nikel. Estos dos metales se hallan siempre unidos; por lo menos ignoro que se haya encontrado alguna vez el uno sin que existan indicios del otro. Los mejores procedimientos para separarlos son los indicados por Liebig y Woehler.

El procedimiento de Woehler consiste en fundir el cobalto arsenical del mismo modo que el nikel arsenical con hígado de azufre, para convertirle en sulfuro de cobalto. Sin embargo, es preciso recordar, que el sulfuro de cobalto retiene una pequeña porcion de sulfuro de arsénico, de la que no se le puede privar sino volviéndole á fundir con un poco de carbon y sulfato potásico; el carbon transforma la sal en una sulfobase, sin esceso de azufre, que se apodera de todo el arsénico. Despues de lavar el sulfuro de cobalto, se le tuesta; por esta operacion se hace soluble en los ácidos sulfúrico concentrado y en el clorohídrico; se le trata por uno de estos ácidos y se le separa del hierro y cobre del mismo modo que se ha dicho al tratar del nikel.

El método de Liebig es el siguiente : despues de reducir á polvo fino y tostar bien el mineral de cobalto , se lo funde con tres veces su peso de sobresulfato potásico. Lo mejor es principiar por fundir la sal y añadir por pequeñas porciones el mineral pulverizado y tostado : este se disuelve insensiblemente y la masa se espesa. Se continúa la calcinacion hasta que se desprenda el exceso de ácido sulfúrico, lo que es muy esencial. Se saca del crisol con una cuchara de hierro la masa blanda que resulta, y se repite la operacion cuantas veces sea necesario con nuevas porciones de mineral y de bisulfato. Si el mineral tostado contiene todavia mucho ácido arsénico, lo mejor es añadir una pequeña cantidad de vitriolo calcinado y mezclado con $\frac{1}{10}$ de nitro, para retener el ácido arsénico en combinacion con el óxido férrico, y para asegurarse de que todo el cobalto se ha combinado con el ácido sulfúrico. Se pulveriza la masa despues de enfriada, se la lixivia con agua hirviendo hasta tanto que la materia que no se ha disuelto aparezca bajo la forma de una masa blanda, y se deja sedimentar el líquido, el cual tiene un color de rosa. Esta operacion está fundada en que el sulfato cobáltico no se descompone al calor rojo y en que despues de haber espulsado completamente el exceso de ácido sulfúrico, los arseniats son insolubles en el agua, en tanto que la adiccion del vitriolo impide que el residuo no disuelto retenga cobalto en estado de arseniato. En este caso se precipita el óxido cobáltico, mezclando la disolucion como de ordinario con carbonato potásico exento de sílice. La disolucion contiene comunmente tan poco hierro, que con la infusion de agallas no se observa ninguna reaccion. Esto es debido á que la sal férrica, á el calor rojo, se vuelve básica, y tambien á que el sulfato férrico-potásico calcinado á esta temperatura necesita mucho tiempo para recobrar su solubilidad mientras permanece en contacto con el agua; la recobra con mas prontitud cuando se halla espuesto al aire. Evaporando el líquido despues de separar el precipitado, se obtiene sulfato potásico que se convierte de nuevo en sobresulfato. En general, la sal que se forma despues de la precipitacion del óxido cobáltico cubre los gastos ocasionados en el curso de la operacion. Cuando se hace uso del cobalto arsenical, la disolucion contiene algunas veces pequeñas cantidades de cobre, antimonio y de bismuto; pero se halla siempre exenta de nikel y de arsénico.

Para privar á el cobalto del níquel se hace uso de preferencia del método inventado por Laugier. Se precipitan los óxidos por el carbonato potásico ó sódico, y despues de bien lavados se vierte en seguida sobre ellos una disolucion de ácido oxálico hasta saturarlos completamente: un exceso de ácido no disuelve ni uno ni otro. Se decanta el líquido y disuelven los oxalatos en el amoniaco cáustico; despues se diluye la disolucion y se la abandona á sí misma en un vaso cuya forma facilite la evaporacion. El amoniaco se volatiliza y la sal níquelica se precipita bajo la forma de un polvo verde, en tanto que la sal cobáltica queda en la disolucion y da á el líquido un color de rosa. Se decanta el líquido diáfano, y si en el espacio de veinte y cuatro horas no se precipita sal níquelica, se evapora hasta sequedad. En este caso se halla exenta de níquel; pero la sal níquelica que se precipita contiene cobalto, del que se la puede separar por los procedimientos que dejo indicados.

Por el contrario, si para separar el níquel del cobalto hacemos uso del método de Phillips (véase pág. 272), se obtiene, despues de precipitar el níquel por la potasa cáustica, el cobalto disuelto en el líquido amoniacal, que se evapora despues, y el óxido cobáltico se precipita bajo la forma de un polvo pardo.

Reduciendo el óxido cobáltico por el carbon en polvo se obtiene un régulo en el que existe mucho carbono; á fin de evitar este inconveniente se prefiere hacer uso del oxalato cobáltico que se trasforma á una temperatura elevada en gas ácido carbónico y en cobalto metálico; se cubre este último con vidrio exento de meta y reducido á polvo, y se le funde en un crisol enlodado que se calienta hasta el rojo blanco. Puédese reducir tambien el óxido cobáltico por medio del gas hidrógeno; el metal que se obtiene en este caso es tan pirofórico como el níquel, especialmente si contiene una tierra, como por ejemplo la alumina.

El cobalto tiene un color gris claro de acero, y cuando está pulimentado, blanco como el de la plata. Su fractura es fino-granosa. Al calor rojo es poco maleable. Es tan difícil de fundir como el hierro puro, y no es volátil. Su calórico específico, segun Regnault, es, =0,10696, y segun de la Rive y Marcet, =0,1172.

Respecto á su peso específico, hay bastante divergencia: segun Tassaert, es de 8,538; segun Lampadius, de 8,7, y yo he hallado que el de un fragmento de cobalto puro y bien fundido era de

8;5131. Wielander encontró que el peso específico de un pedazo de cobalto fundido y cuidadosamente purificado, obtenido con el mineral de Tunaberg, era, =8,67998. Este metal es atraible por el iman, aun cuando se halle exento de hierro; pero la menor porcion de arsénico es suficiente para privarle de esta propiedad. Por el contacto con un iman adquiere y conserva una débil fuerza magnética, que segun los esperimentos de Pouillet, no se destruye ni disminuye aun cuando se le esponga á el calor rojo blanco mas intenso. Segun las aserciones de Faraday, no es magnético cuando está perfectamente libre de hierro. Yo he observado lo contrario, y presumo que el cobalto de que Faraday se sirvió contendria arsénico; en cuyo caso, como ya he dicho, carece de propiedades magnéticas.

El cobalto no se altera por la accion del aire ni del agua, pero á el calor rojo se oxida con lentitud, y á una temperatura muy elevada se inflama y quema con produccion de una llama roja. Los ácidos sulfúrico y clorohídrico diluidos, auxiliados por el calor, le disuelven lentamente con produccion de gas hidrógeno. El ácido nítrico le disuelve con suma facilidad; las disoluciones tienen un hermoso color rojo oscuro.

El peso atómico del cobalto se aproxima de tal modo al del nikel, que la diferencia quizá sea debida á un error de observacion. Su átomo, = Co, pesa 368,991.

ÓXIDOS DE COBALTO.

Hasta el presente solo conocemos con certeza dos grados de oxidacion del cobalto.

1.º *Oxido cobáltico.*

Se obtiene calcinando el metal al aire libre, ó disolviéndole en el ácido nítrico ó en el ácido clorohídrico hirviendo y precipitando la disolucion por un carbonato alcalino. El óxido que proviene de la calcinacion del carbonato cobáltico precipitado tiene un color gris ceniciento, y el que procede de la combustion del metal, azul ó azul agrisado; el que se obtiene precipitando por la potasa cáustica las disoluciones de este metal en los ácidos, es de un hermoso color azul; y cuando se le hierve por algun tiempo le adquiere poco á poco violado y algunas veces rojo sucio. Segun Proust, este preci-

pitado rojo sucio es el *hidrato cobáltico*; cuando se le calcina en una retorta da agua, y queda el óxido con el color gris ceniciento que le es propio. El precipitado azul que se forma con la potas^a cáustica es segun Winckelblech, una sal básica que tiene siempre el mismo color cualquiera que sea el ácido de que se la precipite, pero que suele variar respecto al exceso de base contenido en ella. Se la puede privar del ácido hirviéndola con potasa.

El óxido cobáltico se disuelve por la fusion en los flujos vítreos, y les dá un hermoso color azul, que parece violado á la luz de una bujía, y aun rojizo cuando el óxido existe en muy corta cantidad. La menor porcion de este óxido basta para teñir el vidrio: es tal su facultad colorante que ninguna otra materia le iguala. Si el óxido se halla en cantidad de alguna consideracion el vidrio aparece negro. Cuando se funde este óxido con borax y se disuelve la masa vidriosa en agua al abrigo del aire, queda el óxido bajo la forma de una masa voluminosa de color azul. Si se calienta el óxido con vidrio de borax sobre un pedazo de porcelana, pasa á un grado mas elevado de oxidacion, y se obtiene una masa negra, que mezclada con óxido mangánico, sirve para pintar de negro sobre los esmaltes; la cual calcinada hasta el rojo cereza, se convierte en un vidrio azul.

El óxido cobáltico se combina con los álcalis y tal vez con las tierras. Cuando se le funde con la potasa cáustica, se disuelve y la colora de azul; su disolucion se descompone por el agua y por el contacto del aire: en el primer caso se precipita óxido y en el segundo sobreóxido. El amoniaco cáustico y el carbonato amónico disuelven el óxido cobáltico y se coloran de rojo. Este color es bastante bello cuando el óxido cobáltico es puro; pero si contiene nikel es purpúreo sucio, y aun pardo negruzco cuando la cantidad de este metal es de alguna consideracion. La potasa cáustica no le precipita de esta disolucion. Es probable que el óxido cobáltico, del mismo modo que el óxido níquelico, tenga tanta afinidad para otras bases salificables, que el amoniaco no disuelva todo el óxido cobáltico contenido en estos compuestos.

Las combinaciones mas notables que forma el óxido cobáltico con las bases son las que resultan de su union con la alumina, la magnesia y el óxido zíncico. Si se vierte nitrato cobáltico sobre la *magnesia*, se deseca la materia y calcina, toma un color de rosa,

débil á la verdad; pero tan característico, que en los ensayos al soplete se reconoce la presencia de la magnesia en los minerales que no contienen óxidos metálicos ni alumina, triturando el mineral con agua, echando una gota de la mezcla sobre el carbon, desecando la materia, añadiendo un poco de nitrato cobáltico, desecándola de nuevo y enrojeciéndola fuertemente. Despues del enfriamiento, la masa aparece siempre de color rojo bajo mas ó menos pronunciado, segun la cantidad de magnesia que existe. S llega á fundirse, el color aparece todavia mas intenso. La combinacion de óxido cobáltico con la *alumina* se produce mezclando una sal de esta base exenta de hierro, tal como el alumbre de Roma, con una disolucion de cobalto perfectamente puro, precipitando el líquido por un álcali, lavando el precipitado con cuidado, desecándole y calcinándole fuertemente. Se obtiene por este medio un hermoso polvo azul que se asemeja al ultramar por la pureza de su color, á el cual se da mas ó menos intensidad, aumentando ó disminuyendo las proporciones de cobalto. Pero para que el color sea perfecto es preciso que las materias que se empleen en su preparacion no contengan hierro ni nikel. Puédesse obtener tambien mezclando alumina precipitada con una disolucion de nitrato cobáltico, desecando la materia y calcinándola. El color azul de este producto puede servir para reconocer la alumina al soplete, y para descubrir la presencia de esta tierra en los minerales que no contienen óxidos metálicos. La masa toma un color azul por la calcinacion, mas es preciso procurar que no se funda, porque entonces tomaria el color azul aun cuando no contuviese alumina. Este color azul fué descubierto por Gahn, asi como tambien el uso del óxido cobáltico como reactivo en los ensayos al soplete. En el dia puede reemplazar al ultramar, pero á la luz artificial tiene un viso violado, como todos los azules de cobalto. Se prepara la combinacion de óxido cobáltico con el *óxido zincico* del mismo modo que la de alumina, con la diferencia de que en vez de la sal aluminica se hace uso de una sal zíncica exenta de hierro. Esta combinacion despues de calcinada tiene un hermoso color verde; la descubrió Rinmann, por cuya razon se la conoce con el nombre de *verde de Rinmann*. No tiene usos, porque la belleza de su color no guarda proporcion con su escesivo coste.

Segun la análisis de Rothoff, el óxido cobáltico se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cobalto	78,68	1
Oxígeno	21,32	1

Peso atómico, =468,991; fórmula, =CoO ó Co. El hidrato contiene en 100 partes 80,656 de óxido, y 19,344 de agua, =CoH. En general, las combinaciones de óxido cobáltico con los ácidos son rojas cuando contienen agua, y azules si son anhídras.

2.º *Sobreóxido de cobalto.*

Se obtiene, segun Winckelblech, en estado anhídrico, cuando se espone el cobalto metálico (reducido por el gas hidrógeno á un calor suave) á el calor rojo naciente, teniéndole en este estado hasta que no aumente mas de peso, ó fundiendo el nitrato cobáltico á un calor suave hasta que se desprenda el ácido nítrico y quede una masa sólida de color gris de acero. Se reduce esta masa á polvo, y se la calcina de nuevo para eliminar hasta las últimas porciones de los elementos del ácido nítrico. Por la via húmeda se obtiene este sobreóxido en estado de hidrato precipitando una sal de cobalto por una mezcla de clorito potásico y potasa cáustica, ó digiriendo el óxido cobáltico recién precipitado con una disolución de clorito sódico. Despues de desecado aparece bajo la forma de una masa negra aglutinada y de fractura vítrea. Reducido á polvo, se asemeja á la tierra de sombra. Se puede espulsar el agua á un calor suave sin que el óxido cambie de aspecto. Se encuentra algunas veces en el reino mineral, y se le conoce con el nombre de *negro de cobalto*. Por la calcinacion se descompone con desprendimiento de oxígeno y de agua, y deja, segun Hess, un compuesto intermedio de óxido y de sobreóxido que se describirá á continuación; espuesto á un calor rojo fuerte se convierte en óxido cobáltico. Segun Becquerel, se obtiene este sobreóxido cristalizado en tablas cuadradas, teniendo fundido por mucho tiempo el óxido cobáltico con el hidrato potásico, dejando enfriar lentamente la masa y lavándola repetidas veces con agua.

El sobreóxido de cobalto tiene las propiedades de las bases sali-

ficables y se puede combinar con los ácidos; pero los compuestos que forma son poco estables: al poco tiempo pierden oxígeno y queda disuelta una sal de óxido cobáltico. Los ácidos nítrico, sulfúrico y fosfórico disuelven el hidrato de sobreóxido, cuyas disoluciones tienen un color pardo; el ácido clorohídrico forma un clorido de color pardo, soluble en el agua, pero la luz y el calor determinan al poco tiempo un principio de descomposición y se desprende oxígeno y cloro. El ácido oxálico le disuelve con producción de gas ácido carbónico y forma una sal doble de color verde, de óxido y de sobreóxido. El ácido acético es su mejor disolvente; disuelve el hidrato con lentitud, pero de un modo completo y forma un líquido de color pardo oscuro que resiste la temperatura de la ebullición sin descomponerse; el cual tiene una fuerza colorante tal, que bastan algunas gotas para teñir de amarillo una botella de agua. Espuesta esta disolución á la influencia de la luz solar se trasforma inmediatamente en sal de óxido, de la cual la potasa cáustica vuelve á precipitar el hidrato de sobreóxido. El fosfato y arseniato de sosa producen precipitados de color pardo. Por el contrario, los ácidos fórmico, cítrico, tártrico, racémico, etc., descomponen el hidrato de sobreóxido, y la porción de ácido no descompuesta se combina con el óxido cobáltico. El amoniaco no ejerce acción sobre él, pero en contacto con el oxalato amónico forma una disolución verde y se desprende ácido carbónico. Ignoramos cómo se conduce este sobreóxido con las bases, pero es muy probable que se asemeje bajo este respecto á el sobreóxido de níquel.

Winckelblech, que es el primero que ha examinado la composición de este sobreóxido, propuso se le diese la denominación de *óxido cobáltico* y al inferior la de *óxido cobaltoso*. Esto está en armonía con la nomenclatura de los óxidos de manganeso y de hierro. No obstante es preciso abstenerse de trasladar la denominación de un cuerpo bien conocido á otro; seria preciso en este caso hacer la misma reforma en los óxidos de níquel. Para evitar este inconveniente conservo la antigua denominación. Creo, por otra parte, que no merece la pena el introducir cambios en una nomenclatura que con el tiempo sufrirá una reforma total.

El sobreóxido de cobalto está constituido de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cobalto.	71,098.	2
Oxígeno	28,912.	3

Peso atómico, = 1037,983; fórmula, = CoO^3 ó Co . El hidrato está compuesto, en 100 partes, de 75,466 de sobreóxido, y de 24,534 de agua, = CoH .

Compuestos de óxido y de sobreóxido de cobalto.

Cuando se espone el sobreóxido á un calor rojo intenso, pierde oxígeno, y queda, segun Winckelblech, un polvo negro aterciopelado, que está constituido de 100 partes de cobalto y de 32 de oxígeno = $4\text{Co} + \text{Co}$. Si se espone este polvo al calor rojo sombra, hasta que no aumente de peso, absorbe nuevamente oxígeno y forma un compuesto, en el que 100 partes de cobalto se hallan combinadas con 36,2 de oxígeno = $\text{Co} + \text{Co}$. Este compuesto formá una sal con el ácido oxálico, sin produccion de ácido carbónico. La combinacion de óxido y de sobreóxido espuesta al calor rojo blanco se descompone y deja únicamente óxido cobáltico. Se forma una combinacion análoga, cuya composicion todavía no se ha determinado, cuando se espone al contacto del aire el óxido cobáltico húmedo y recién precipitado; éste toma poco á poco un color verde amarillento que conserva despues de la desecacion, si no se le ha calentado préviamente. Las sales básicas azules experimentan este cambio con mas prontitud que el hidrato, pero no se alteran desecándolas con rapidez, y despues de esta operacion permanecen en el mismo estado. Se obtiene el mismo óxido verde mezclando una solucion cobáltica con agua fria aireada que contenga un poco de potasa cáustica; pero no se produce, si el agua ha sido privada de aire por medio de la ebulicion; en tal caso solo se precipita una sal básica azul.

Cuando se trata una sal de cobalto, en vasos cerrados, por el amoniaco cáustico, una parte del óxido se disuelve y otra queda bajo la forma de un polvo azul. El líquido contiene en disolucion una sal doble de óxido. En contacto con el aire, el óxido se so-

breoxida, se disuelve poco á poco y el líquido toma un color mas oscuro. Si el experimento se ejecuta con el nitrato cobáltico, se consigue obtener una sal amoniacal cristalizada, que es un compuesto de nitrato cobáltico y de óxido amónico; se creia que contenia tambien una combinacion de óxido de amonio con un ácido cobáltico. Por mucho tiempo se ha supuesto la existencia de un ácido cobáltico, análogo á los ácidos férrico y mangánico; pero á pesar de esta analogía no se ha conseguido obtenerle. Fundiendo óxido cobáltico con nitro ó con una mezcla de hidrato y de clorato potásicos, no se produce cobaltato potásico; por este medio, el óxido solo pasa á sobreóxido.

Nitruro de cobalto.

Se obtiene, segun Schrötter, del mismo modo que el nitruro de cobre; pero las propiedades de esta combinacion no han sido descritas.

SULFUROS DE COBALTO.

El cobalto se combina con el azufre en varias proporciones.

1.º *Sulfuro cobáltico.*

La combinacion del azufre con el cobalto se efectúa con desprendimiento de luz, y el sulfuro que resulta se funde á el calor que se produce. Es cristalino, de color amarillo que tira á gris, y tiene lustre metálico. Se forma la misma combinacion cuando se calienta hasta el rojo una mezcla de óxido cobáltico y azufre, ó de óxido cobáltico, azufre y potasa; en este último caso el producto se asemeja al grafito. Para preparar el sulfuro cobáltico por la via húmeda, se hace pasar una corriente de gas sulfido hidrico por la disolucion de una sal cobáltica neutra; cuando el liquido resulta ácido hasta cierto punto, deja de formarse precipitado. Por consiguiente, cuando se añade un ácido á la disolucion de una sal cobáltica no se precipita este metal; por este medio se le puede separar de cualquier otro metal cuyas disoluciones ácidas precipiten por el gas sulfido hídrico. Si se ejecuta la operacion con una disolucion diluida de acetato cobáltico, se precipita la mayor parte del metal. Se obtiene el mismo sulfuro mezclando las sales cobálticas con un

sulfhidrato; en este caso se forma un precipitado negro insoluble en un exceso de precipitante. Poniendo en digestion el sulfuro cobáltico con hidrato potásico se obtiene una disolucion de color pardo.

El sulfuro cobáltico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Cobalto.	64,72	1
Azufre	35,28	1

Peso atómico, =570,156; fórmula, =CoS ó $\dot{\text{C}}\text{o}$.

Arfvedson ha observado que cuando se hace pasar gas hidrógeno por el sulfato cobáltico calentado hasta el rojo, se descompone esta sal; se forma agua, se desprende gas sulfuroso y queda una combinacion de óxido y de sulfuro cobálticos, sobre los cuales el gas hidrógeno no ejerce ya accion. En este oxisulfuro, el cobalto se halla distribuido por partes iguales entre el azufre y el oxígeno; los ácidos disuelven el óxido cobáltico y dejan el sulfuro, á el cual solo ataca el ácido clorohídrico concentrado, aunque con lentitud.

El oxisulfuro está compuesto, en 100 partes, de 45,132 de óxido cobáltico y de 54,868 de sulfuro, = $\dot{\text{C}}\text{o} + \dot{\text{C}}\text{o}$.

2.º *Sesquisulfuro de cobalto.*

Se forma cuando se hace atravesar una corriente de gas sulfido hídrico por una disolucion de acetato de sobreóxido de cobalto, y mejor todavía, cuando se calienta el sobreóxido de cobalto en medio de una corriente de gas sulfido hídrico, procurando no elevar la temperatura hasta el rojo.

Esta combinacion, que tiene un color gris oscuro, se encuentra en la naturaleza.

El sesquisulfuro de cobalto está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Cobalto.	55	2
Azufre	45	3

Peso atómico, =1341,748; fórmula, =Co² S³ ó $\dot{\text{C}}\text{o}''$.

Según Arfvedson, se obtiene una combinacion de sulfuro y sesquisulfuro cuando se calienta suavemente el oxisulfuro de cobalto

en una corriente de gas sulfido hídrico; se forma agua y queda absorbida una pequeña cantidad del azufre del gas sulfido hídrico, la que es insuficiente para convertir toda la materia en sesquisulfuro. La combinación obtenida por este medio se asemeja por su aspecto al sesquisulfuro. Todavía no se ha determinado su composición con exactitud.

3.º *Bisulfuro de cobalto.*

Segun Setterberg, se produce cuando se calienta lentamente en una retorta de vidrio una mezcla de carbonato cobáltico con vez y media su peso de azufre; se desprende gas ácido carbónico, gas ácido sulfuroso y agua. Se continúa calentando la materia hasta que deje de volatilizarse azufre; pero teniendo cuidado de no elevar la temperatura hasta el rojo, porque en este caso se destruiría la combinación. El bisulfuro de cobalto preparado por este medio se presenta bajo la forma de un polvo negro mate. Ningun ácido le ataca á escepcion del nítrico y el agua régia; es insoluble en los álcalis cáusticos. Si el ácido clorohídrico y la potasa cáustica disuelven alguna porcion, es porque contiene cierta cantidad de sulfuro cobáltico en estado de mezcla. Cuando se trata el sesquisulfuro de cobalto por el ácido clorohídrico, se disuelve una parte del sulfuro con desprendimiento de gas sulfido hídrico y queda bisulfuro de cobalto. Si se lava bien este último, al momento de como ha sido preparado, se vuelve ácido cuando se le deseca, del mismo modo que el sulfuro platínico, y se convierte parcialmente en ácido sulfúrico y en sulfato de cobalto.

Segun la análisis de Setterberg, el bisulfuro de cobalto se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Cobalto	47,847	1
Azufre.	52,153	2

Peso atómico, =771,321; fórmula, = CoS_2 ó Co .

Fosfuro de cobalto.

Se obtiene por el procedimiento ordinario: es muy fusible, de color blanco azulado y quebradizo; espuesto á la acción del aire

se empaña ; según parece contiene 0,06 de fósforo. Según las experiencias de H. Rose, se obtienen combinaciones determinadas calentando el cloruro de cobalto en una atmósfera de gas fosforo-hídrico, ó el subfosfato cobáltico en una atmósfera de gas hidrógeno. Ambos tienen por fórmula Co^3P , pero ofrecen las mismas diferencias que los fosfuros correspondientes de níquel.

Aleaciones de cobalto.

El *selenio* se une al cobalto con producción de luz, y resulta una masa fundida de color gris oscuro, con lustre metálico y de fractura laminosa.

El *arsénico* y el cobalto se combinan fácilmente. El arseniuro de cobalto constituye el mineral de cobalto mas abundante, que se conoce con el nombre de *speiskobalt*. Unas veces se presenta en masas compactas y otras cristalizado en cubos ó en formas derivadas del cubo. Contiene 74 por ciento de arsénico, y se representa por la fórmula Co As , y algunas veces por $\text{Co}^2 \text{As}^3$. Cuando se le destila en vasos cerrados se descomponè y una parte del arsénico se sublima; el cobalto privado parcialmente del arsénico se funde á una temperatura elevada; la masa fundida es blanca, quebradiza y carece de propiedades magnéticas.—El mineral de cobalto conocido con el nombre de *glanzkobalt* es de color azul argentino, con un viso rojizo; es muy lustroso y pertenece al sistema cristalino regular: está compuesto de cobalto, azufre y arsénico en las proporciones que indica la fórmula $\text{CoS}^2 + \text{CoAs}^2$, que probablemente espresa el modo con que estos elementos se hallan combinados. Contiene en 100 partes, 35,48 de cobalto, 45,19 de arsénico y 19,33 de azufre. En el arseniuro de cobalto natural, el cobalto se halla reemplazado de un modo mas ó menos completo por el hierro ó por el níquel. El níquel es sobre todo el que disminuye el valor de los minerales de cobalto. La ausencia casi completa de este metal en el cobalto gris de Tunaberg hace que se prefiera este mineral á todos los demas de cobalto.

El cobalto forma con el *antimonio* una aleacion quebradiza.

Al tratar de los metales nobles hablé de las combinaciones que forma el cobalto con ellos.

El *mercurio* se une al cobalto. Se obtiene una amalgama de este

metal siguiendo el mismo procedimiento que he indicado para preparar la amalgama de níquel. Cuando se halla suficientemente saturada es dura y de color gris oscuro.

Es difícil alearlo con el *zinc*, y algunos químicos pretenden que es imposible unir estos dos metales.

Con el *estaño* forma una aleación blanca, azulada y un poco dúctil.

No se le ha podido aleaer con el *bismuto*.

Se une difícilmente á el plomo. Se observa que los dos metales despues de fundidos forman dos capas distintas, que contienen cada una de ellas una pequeña cantidad del otro metal. Gmelin dice que ha conseguido aleaer estos dos metales en todas proporciones, colocando discos de plomo en un crisol, y espolvoreándolos con cobalto y despues con carbon. Estas aleaciones conservan generalmente los caractéres del metal que predomina, pero todas ellas son poco maleables y mas duras que el plomo.

El único uso, pero considerable, que se hace del cobalto, es debido á la propiedad que tiene su óxido de teñir de azul los vidrios y esmaltes; asi que, es uno de los colores mas importantes para pintar sobre la porcelana y los esmaltes. Se emplea el cobalto para preparar el hermoso color llamado azul de cobalto, que se usa para pintar al óleo y para la fabricacion del vidrio azul. Pero la mayor parte del cobalto se emplea en la fabricacion del *esmalte*, materia colorante azul de que se hace uso para dar un color azulado á el almidon que se emplea en el planchado, teñir de azul el papel pintar las habitaciones, etc. El esmalte es un vidrio teñido de azul por el mineral de cobalto tostado (óxido cobáltico); el vidrio que se destina á este objeto se tritura primero, despues se le muele entre dos piedras de granito, y por medio de la dilucion y suspension en el agua se separa la parte mas atenuada. Este color tiene muchas gradaciones, que se distinguen entre sí por signos particulares. El papel privado de su color amarillento por medio del esmalte gasta pronto las plumas de escribir, y despide un olor arsenical cuando se le calienta hasta cierto punto. Los minerales de cobalto, del mismo modo que una mezcla del mineral tostado de este metal y arena (conocida con el nombre de *zafre*) humedecida con agua y comprimida en barriles, son tambien un objeto de comercio.

17.º DEL HIERRO.

(*Ferrum*).

El hierro es el metal mas importante ; se le conoce desde la mas remota antigüedad y ha seguido la misma marcha que la civilizacion, para cuyo progreso es casi indispensable por sus numerosas aplicaciones. Se le encuentra esparcido en todo el globo , tanto en el reino mineral como en el vegetal , y muy raro es el mineral en el que no existe en mayor ó menor cantidad.

Se encuentra rara vez en estado metálico, y casi todo el hierro nativo que existe en la naturaleza se halla en las piedras meteóricas; unas veces constituye toda la masa de estos aerolitos, y otras está tan solo incrustado. Sin embargo, se asegura que en los Estados Unidos, próximo á Canaan , se ha hallado en el esquisto cloritoso un filon de hierro nativo de la longitud de 31,008 lineas. Según parece, este filon se halla atravesado por láminas de grafito, y rodeado de este cuerpo por ambos lados. Su peso especifico varia entre 5,95 y 6,71. Cuando se le disuelve deja 0,06 á 0,07 de grafito ; se hallan tambien diseminados en él pedazos de cuarzo , pero parece ser que no contiene ningun otro metal. Al hablar del platino he dicho que en el Ural se encuentra tambien este metal unido á una especie de hierro nativo.

De ordinario el hierro que existe en la naturaleza se le halla en estado de óxido ó de sulfuro. Los minerales que contienen el hierro en bastante cantidad y en un estado tal que se le pueda extraer y purificar con ventaja, son á los que se da el nombre de *minerales de hierro* : se conocen diferentes especies que suministran un hierro de mejor ó peor calidad, segun que se hallan mas ó menos exentos de otros metales, de azufre y de fósforo. Los mejores minerales de hierro se encuentran en los terrenos primitivos, en los que por lo comun forman grandes capas. Los minerales de que por lo general se explota el hierro en Suecia son los siguientes :

1.º El *hierro magnético*, que unas veces es un verdadero imán y otras tan solo es atraible por éste. Estos minerales tienen un color gris negruzco, son mas ó menos lustrosos , y cuando se les tritura resulta un polvo negro, que atrae el imán. No están formados, como se ha creído generalmente, de óxido ferroso, sino de una combi-

nacion de este óxido con el férrico, en la que predomina este último. Se disuelven en el ácido clorohídrico y le dan un color amarillo rojizo oscuro, que tira un poco al verde.

2.º El *hierro oligisto* (*Eisenglantz*), se presenta, bien sea en pedazos cristalizados, lustrosos, duros y de color gris de acero, ó bien en escamas, que se convierten por la trituracion en un polvo rojo. Esta especie de hierro es por lo comun óxido férrico puro; no obstante es raro hallarle exento de óxido ferroso de tal modo, que deje de ejercer alguna accion sobre la aguja imantada.

Los principales minerales de hierro que se encuentran en los demas paises son:

1.º El *hierro oxidado rojo* (*Rotheisenstein*), que constituye la variedad mas ligera del óxido férrico. Tiene un color rojo ó rojo pardusco; unas veces es friable y tizna los cuerpos con quien se le pone en contacto, y otras se presenta en masas arriñonadas mas ó menos compactas, de testura radiada y concéntrica (hematites).

2.º El *hierro oxidado pardo* (*Brauneisenstein*), que es el hidrato férrico. Las especies mas puras forman por lo comun masas arriñonadas de color pardo y testura fibrosa, ó masas compactas del mismo color que el anterior y de fractura lustrosa y lisa. El hidrato férrico se halla ordinariamente mezclado con cantidades variables de arcilla, en cuyo caso se le denomina *hierro arcilloso* (*Thoneisenstein*), el cual suele tener un color pardo ó amarillo.

3.º En los terrenos de aluvion, en los pantanos, praderas, etc., se halla un mineral de hierro que se llama *hierro cenagoso* (*Raseisenstein*), que se presenta bajo la forma de masas compactas y porosas á la vez, de color amarillo ó amarillo pardusco, el cual es un hidrato de óxido férrico, mezclado con otras sustancias estrañas, en particular con fosfato férrico y combinado en parte con los ácidos crénico y húmico.

4.º El *hierro espático*, que es un carbonato ferroso y se presenta en filones, es blanco, amarillento, ó pardusco y cristalino.

5.º Los terrenos mas modernos, especialmente los de formacion secundaria y terciaria, contienen masas considerables de minerales de hierro, en los cuales una arcilla penetrada de carbonato ferroso, de hidrato férrico y de silicato ferroso, acompaña las capas de carbon de piedra, y suministra los materiales necesarios para la obtencion de una inmensa cantidad de hierro, sobre todo en In-

glaterra. Pero el hierro que se extrae de esta clase de minerales es siempre de inferior calidad. Mas como los minerales de hierro de formacion primitiva solo se hallan en Suecia, Noruega y Rusia, al paso que los de formacion mas moderna son los que existen en mas abundancia en las demas naciones de Europa, los hierros procedentes del Norte son mucho mas estimados que los otros.

En los terrenos volcánicos se encuentra tambien un mineral de hierro, que suministra una cantidad considerable de este metal de buena calidad. Se presenta bajo la forma de una arena negra, la cual es un titanato ferroso; pero solo hay un corto número de localidades en que exista en cantidad suficiente para poderle emplear en la extraccion del hierro.

Vamos á indicar el método que se sigue para extraer el hierro de sus minerales. Se principia por tostarlos, y despues se hace una mezcla de ellos en las proporciones que ha enseñado la esperiencia son mas convenientes para que resulte una masa mas fusible y de un hierro de mejor calidad: esta relacion que debe existir entre los diferentes minerales, es por lo comun de la mayor importancia; ya sea por lo que respecta á la cantidad de hierro que se puede extraer en un tiempo dado de los materiales que se explota, ó bien por lo que concierne á su calidad. Para determinar con alguna exactitud las cantidades respectivas de los diferentes minerales, es preciso conocer bien su composicion y la de los cuerpos que constituyen sus gangas. Mas hasta el presente, esto ha llamado poco la atencion de los sábios; sin embargo, se hubiera progresado mucho en la explotacion del hierro si se hubiesen sometido los minerales ferriferos á investigaciones analíticas tan exactas como las que se han hecho las mas veces por mera curiosidad, con la mayor parte de otros minerales. Como que al verdadero sábio rara vez le guian los intereses económicos, porque no suele sacar ningun producto de ellos, se puede esperar poco de él bajo este respecto; pero debemos confiar en que los dueños instruidos de las ferrerías, mirando por sus propios intereses, dedicarán parte del tiempo á las investigaciones de esta clase.

Se añade piedra caliza á el conjunto de minerales, no solo con objeto de que sirva como fundente, es decir, para vitrificar y reducir á escorias los minerales extraños que existen en el que se explota, y que impedirian el que se reuniese el hierro reducido, sino tambien

para eliminar otras materias que pudieran perjudicar á la calidad de este metal. Se coloca la mezcla , alternando con capas de carbon; en un alto horno. Con este nombre se designa un gran horno de fusion, cuya forma interior se parece á la de dos crisoles de igual magnitud, de los cuales el uno se halla invertido sobre el otro, y el superior no tiene fondo. En la parte inferior del horno es donde, hablando con propiedad, se efectúa la fusion y en la que se reune el metal fundido y las escorias. En un punto de la pared del horno próximo al fondo hay una abertura por la que se da salida á el hierro fundido; mientras se egecuta la operacion esta abertura está tapada con arena. Un poco mas arriba de este espacio hay otra abertura por la que penetran los tubos de los fuelles. Es preciso calentar poco á poco el horno, á fin de evitar el que estalle por efecto de una elevacion repentina de temperatura, y cuando ha adquirido el calor conveniente, se introduce la mezcla de los minerales en la forma que hemos indicado, y en seguida se hacen jugar los fuelles sin interrupcion. La masa se baja á medida que se quema el carbon; en cuyo caso se llena la capacidad vacía con nuevas capas de mineral y de carbon, que se introducen por la parte superior del horno. En los distritos de Suecia en que existen minas de hierro, se continúa así por lo común todo el invierno y la primavera, y durante este tiempo todos los altos hornos permanecen en actividad dia y noche. Para dirigir bien la operacion, es mas útil la esperiencia que los conocimientos teóricos, porque por medio de estos todavía no se ha podido determinar nada *á priori*. El hierro principia ya á reducirse por el gas óxido carbónico, cerca de la abertura superior del alto horno por donde se desprende este gas, en cuyo punto el mineral se halla todavía distante de fundirse. Mas abajo, en donde la temperatura es mayor, el hierro se combina con el carbonó y se funde: este último reduce al mismo tiempo una cantidad mas ó menos considerable de otros cuerpos que existen en el mineral, tales como el azufre, el fósforo, el silicio, el magnesio, el manganeso, etc. El carbono aumenta la fusibilidad del hierro, pero le hace perder su ductilidad. La cal y los minerales térreos que constituyen la ganga del hierro, se funden y forman un vidrio opaco, que se denomina *escoria*. Este vidrio corre con el hierro fundido hasta el suelo del horno, en cuyo punto se separan formando dos capas, de las cuales la superior está constituida por las escorias que preservan al hierro

fundido, que ocupa la inferior, de la acción del aire. En las escorias se hallan con frecuencia combinaciones cristalinas, que tienen tanta semejanza con las que se encuentran en el reino mineral, que da margen á presumir que la formación de estas últimas se deba también á la fusión de las sustancias minerales. Las combinaciones que mas comunmente se hallan cristalizadas en las escorias de los altos hornos son, segun Mitscherlich, los bisilicatos (1) cálcico y magnésico, con indicios algunas veces de bisilicato ferroso, los cuales tienen absolutamente la misma forma que la pirójena. Cuanto mas completa ha sido la reducción del hierro, tanto menor es la cantidad de este metal que queda en las escorias; es de presumir que con el tiempo, cuando se conozca con mas exactitud la naturaleza de las escorias, podrán los dueños de laserrerías regular mejor que en la actualidad las proporciones en que deben mezclarse los diferentes minerales, y obtener por este medio el resultado mas favorable que se pueda conseguir. La cantidad de escorias que se produce durante la reducción del hierro es mucho mayor que la de éste; hé aquí por qué es preciso darlas salida de vez en cuando por la abertura. Cuando el hierro fundido llena el espacio que le está destinado en el suelo del horno, se abre el orificio tapado con arena; entonces sale por él y va á parar á unos moldes de arena practicados en el suelo, en donde se solidifica y forma lo que se conoce con el nombre de *goas*. El hierro que se halla en este estado se le denomina *fundición*, *hierro crudo* ó *hierro colado*.

La fundición es una mezcla de varias sustancias reducidas, en la que predomina el hierro combinado con el carbono; las proporciones de este último varían mucho y ejercen una influencia notable en el aspecto y propiedades de la fundición. Para obtener el hierro maleable, es preciso eliminar el carbono por medio del fuego, así como también todas las sustancias metálicas que pueda contener. Esta operación se ejecuta en hornos particulares, en los que se funde el hierro crudo debajo de una capa de carbon y escorias (procedente de las operaciones anteriores), durante la cual se dirige al mismo tiempo sobre la materia la corriente de aire que proviene de los fuelles. Las escorias de que se hace uso se forman

(1) Llamo bisilicato á un silicato en el que el oxígeno del ácido silícico es doble del que existe en la base.

por la combustion del hierro; el ácido silícico que existe en la ceniza procedente del carbon, asi como tambien el que resulta por la oxidacion del siliciuro de hierro, produce con el óxido ferroso un silicato fusible, en el cual dicho óxido contiene unas veces tanto oxígeno como el ácido silícico; y otras mas. El hierro se oxida al mismo tiempo que el carbonó, y se tiene cuidado de agitar la masa con objeto de que las escorias se mezclen con el hierro fundido. Cuando la temperatura de la masa llega á cierto punto, el carbonó de la fundicion se convierte en gas óxido carbónico, á espensas del oxígeno que existe en las escorias que se encuentran mezcladas con ella; la masa fundida entra en una especie de ebullicion; y se desprenden unas burbujas que se inflaman en la superficie del hierro; de suerte que éste aparece cubierto de llamas muy vivas. La masa de hierro pierde poco á poco su fluidéz, y se parece á una especie de papilla; pero termina por solidificarse cuando se ha oxidado la mayor parte del carbonó y sólo queda el hierro. Esta operacion se conoce con el nombre de *afinacion*, y se denomina *hierro afinado* á la masa metálica fria. El método que acabamos de describir para preparar el hierro dúctil, se le llama en Suecia *afinacion alemana*.

Se conoce otro método de quemar el carbonó de la fundicion, que es el que constituye la afinacion valona, del cual hacen uso en las ferrerías de una parte de la provincia de Upland; en donde se benefician las minas de hierro de Dannemora. Empleando este procedimiento se funde menor cantidad de hierro á la vez, el carbonó de la fundicion se quema á espensas del aire, se consume mas combustible, y ademas se oxida más hierro; pero en cambio el metal está menos espuesto á contener escorias y otros cuerpos extraños, y resulta mas homogéneo.

Despues de afinado el hierro, se le saca del horno y se le forja en un martinete movido por medio del agua ó por una máquina de vapor. A cada golpe se separa una cantidad considerable de las escorias que se hallan mecánicamente mezcladas con la masa, y que han servido para quemar el carbonó que existia en la fundicion. Cuando las partes metálicas adhieren lo bastante entre sí, y se han separado completamente las escorias por este medio, se forja el hierro en barras de diferentes dimensiones, y se le espnde en el comercio con el nombre de *hierro en barras*.

Este es el procedimiento que se sigue en Suecia para fabricar el hierro en barras. En Inglaterra, á falta del carbon vegetal, emplean el mineral; pero los cuerpos estraños que contiene, especialmente el azufre, darian en este caso un hierro impropio para los usos á que se le destina; por cuya razón ha sido necesario idear otro método de afinación. Hé aquí el origen del procedimiento particular de que en la actualidad se hace un uso tan ventajoso, no solo en Inglaterra, sino tambien en otros países. Este procedimiento se denomina *Cort's puddling process*, derivado del nombre del inventor. Consiste en volver á fundir el hierro crudo á fin de privarle de una parte del carbono; hecho esto, se le reduce en una especie de horno de reverbero, á una masa semi-fundida y pastosa, y se la revuelve y divide con unas barras de hierro, como se ejecuta ordinariamente en la afinación, hasta que todo el carbono y las demas sustancias estrañas se hayan oxidado y el hierro resulte afinado. El hierro procedente de esta operacion se le reúne en pedazos compactos y se le reduce por medio de un martinete á masas cuadradas, que se esponen despues á el calor rojo blanco, en unos cilindros acanalados que le comprimen y le dan la forma de barras. En seguida se cortan estas barras, se forjan los fragmentos, á fin de que se unan, y se vuelve á pasar la masa entre los cilindros para reducirla de nuevo á barras. Repitiendo esta operacion varias veces se consigue obtener un hierro homogéneo, que es muy blando aunque contenga todavia materias estrañas. Aunque por este método parece que debe haber una pérdida notable de hierro, por efecto de la combustion, es preferible al procedimiento ordinario, en razon á que en un tiempo determinado, se gasta menos combustible y da una cantidad incomparablemente mayor de hierro en barras.

Echase de ver fácilmente que el hierro preparado por cualquiera de estos dos métodos no resulta perfectamente puro. El hierro en barras mejor afinado contiene aún cerca de un medio por ciento de carbono y próximamente media milésima de silicio; sin embargo, la presencia del carbono no debe considerarse como un defecto, pues sin que resulte quebradizo, el hierro adquiere en este caso cierta solidez, que pierde cuando se le priva del carbono: queda entonces un metal mucho mas flexible y blando, por cuya razon se desgasta en poco tiempo, y no se puede hacer de él un uso tan ventajoso como del que contiene un poco de carbono. El

hierro en barras que procede de los minerales manganesíferos, contiene además una cantidad notable de manganeso, que sin embargo en nada perjudica á su buena calidad. Los minerales que contienen azufre, fósforo, arsénico ó cobre suministran un hierro dotado de ciertas propiedades perjudiciales, de las que no se le puede privar completamente por mas cuidado que se tenga al tiempo de su obtencion. En efecto, no se le puede privar totalmente de estos cuerpos por la accion del fuego, y la afinidad que ejerce la masa tan considerable de hierro les preserva de la accion del aire. Si el hierro contiene azufre, arsénico ó cobre, salta cuando despues de haberle calentado hasta el rojo se le somete á la accion del martillo; en este caso se dice que es *quebradizo en caliente (rothbrüchig)*; cuando existe en él fósforo, se le puede tratar bien al calor rojo, pero se rompe cuando se le quiere doblar despues de enfriado; entonces se dice que es *quebradizo en frio (kaltbrüchig)*. Se ha observado que pierde en gran parte estas propiedades, que por lo regular se deben á la presencia del azufre ó del fósforo, añadiendo cierta cantidad de cal y óxido férrico mientras se ejecuta la afinacion. En estos últimos tiempos se ha ensayado remediar esto, mezclando en el alto horno los minerales de mala calidad, que por lo comun suelen ser bastante ricos en hierro, con otras suertes, y se ha conseguido obtener por este medio un hierro, que hasta cierto punto estaba exento de estos defectos.

Para obtener este metal perfectamente puro con el hierro en barras, se mezclan las limaduras de este con $\frac{1}{8}$ de su peso de óxido férrico, se introduce la materia en un crisol de Hesse, se la cubre con vidrio verde pulverizado, ó todavía mejor, con un vidrio preparado ex profeso con sustancias exentas de metal, se enloda el crisol, y se le espone por espacio de una hora en una forja á la accion del calor que se produce por la combustion del coak, alimentada por un fuelle. Se ha estado por bastante tiempo en la persuasion de que era imposible fundir el hierro puro; pero independientemente de los ensayos hechos por M' Kenzie y por Tiern he visto botones bien fundidos que pesaban desde 4,347 hasta onzas que Broling habia fundido en su laboratorio.

El hierro que se halla en este estado de pureza tiene un blanco parecido al de la plata; es sumamente tenaz y mas que el hierro ordinario en barras; de suerte que no debe s

propósito como este último para ciertos usos. Su fractura es escamosa, concoidea y algunas veces cristalina. En efecto, este metal puede realmente llegar á cristalizar, y las formas que afecta pertenecen al sistema regular, como las de los metales electropositivos en general. Cuando se rompen transversalmente las barras de hierro que han estado espuestas por bastante tiempo al calor rojo, tales como las que guarnecen los altos hornos, en las que las moléculas han tenido por lo tanto el tiempo suficiente para agruparse con regularidad, se hallan con bastante frecuencia unos cristales cúbicos sobrepuestos, de los que se pueden sacar algunas veces cubos regulares por la disección. Por este medio es como Woehler ha hallado también cristales octaédricos de hierro en las cavidades de un cilindro grueso de fundición. Según Regnault, su calórico específico es $=0,11379$, y según Dulong y Petit, $=0,1100$.

El peso específico del hierro en barras fundido por Broling era de $7,8439$. La densidad del mismo hierro, reducido á una lámina muy delgada, solo era de $7,6$, y de $7,75$ después de estirarle en un hilo de cerca de una línea de diámetro. Podría creerse que estas anomalías provienen de una repulsión entre la superficie del hierro y del agua, puesto que el peso específico iba siendo cada vez menor, á medida que aumentaba la superficie del metal. Sin embargo, se había purificado esta por medio de la potasa cáustica, de todas las sustancias estrañas que pudieran presentar un obstáculo á la adhesión entre el metal y el agua. Este fenómeno pudiera mas bien atribuirse á la dilatación que experimenta el hierro por efecto de la temperatura, de tal modo que la parte que ha pasado primero por los cilindros se estira después en el sentido de su longitud, tanto mas cuanto mayor es la resistencia que presenta la otra parte del metal que pasa después.

El buen hierro ordinario en barras tiene un color gris claro; su fractura es fibrosa y herizada de puntas, y su peso específico es, por término medio, de $7,7$. Es sumamente tenaz, pero varía considerablemente respecto á esta propiedad, según el grado de pureza. Según Sickingen, un alambre de este metal de $0,258$ de línea de diámetro exige para romperse un peso de $65,204$ libras. El hierro se funde antes de entrar en fusión, y en este estado se le puede soldar. Cuando se quieren unir dos barras de hierro por sus estremidades, se calientan estas hasta el rojo y espolvorea con arena fina,

la cual se apodera del óxido férrico que existe en la superficie del hierro y forma con él un vidrio que rodea el metal, que se separa cuando despues de haber aproximado los dos extremos se les golpea con el martillo; por este medio se ponen en contacto las superficies metálicas puras y se unen.—El hierro se funde á $+1587^{\circ}$ del pirómetro de registro de Daniell, contados inmediatamente sobre el platino; cuya temperatura equivale segun el cálculo, á $+1530^{\circ}$ del termómetro de aire.

El hierro posee en mas alto grado que ningun otro metal, la propiedad de ser atraído por el iman; los demas metales, si se exceptúan el nikel y el cobalto, son tan poco sensibles á su accion, que se puede considerar en ellos como nula si los comparamos con el metal que nos ocupa. El hierro puro y exento de carbono, pierde inmediatamente su polaridad magnética aun á la temperatura ordinaria de la atmósfera. Una pequeña porcion de carbono la fija por algun tiempo, pero la cantidad de este cuerpo que constituye el acero, hace que persista esta propiedad en el hierro aun á una temperatura muy elevada. Sin embargo, el calor rojo destruye en general la polaridad, especialmente cuando se coloca el eje magnético de modo que forme un ángulo recto con el meridiano magnético. Las combinaciones del hierro con otros cuerpos, tales como el oxígeno, carbono, azufre ó el fósforo, tienen tambien la propiedad de ser magnéticas y de conservar la facultad de actuar como los imanes. Pero para esto es preciso que en estas combinaciones el metal no se halle unido á la mayor proporcion de estos cuerpos con la cual es susceptible de combinarse, porque de lo contrario pierde la propiedad de ser atraído por otros imanes.

Es fácil reducir los óxidos de hierro, bien sea al soplete, ó bien introduciéndolos en un tubo de vidrio por el cual se hace pasar una corriente de gas hidrógeno; sin que para esto sea necesario una temperatura muy elevada. Por este medio es como se obtiene el hierro mas puro, pero siempre en polvo. Pudiérase mirar como un hecho contradictorio el que el óxido ferroso se forme cuando se enrojece el metal en una corriente de vapor acuoso, en tanto que el hidrógeno reduce este óxido á la misma temperatura. Mas por una ley descubierta por Berthollet, la fuerza de afinidad depende del grado de energía de la afinidad misma, y de la cantidad del cuerpo que la pone en juego; así que, una corriente de vapor acuo-

so oxida el hierro, y otra de gas hidrógeno le reduce; porque los productos de la oxidacion ó de la reduccion se hallan separados continuamente y no contrarian la afinidad de la masa que queda. Succederia lo contrario si se operase en vasos cerrados, en los cuales el gas no podria ser reemplazado por nuevas porciones de gas. En este caso la oxidacion ó la reduccion serian siempre parciales, y se suspenderian cuando el gas hidrógeno y el vapor acuoso, por una parte, y el hierro y el óxido por otra, se hallasen en una relacion tal que pudiesen equilibrarse.

Se puede reducir el óxido férrico por el gas hidrógeno á la temperatura de $+ 100^{\circ}$, pero con lentitud; entre $+ 250$ y 350° , la reduccion es mucho mas rápida. G. Magnus, que es quien hizo ver que se puede reducir el hierro á una temperatura tan baja, demostró al mismo tiempo que el hierro enfriado en medio de una corriente de gas hidrógeno se inflama espontáneamente y quema en contacto con el airc. Observó el mismo fenómeno en el níquel y cobalto. Este químico cree poder explicar este hecho singular admitiendo que el metal así reducido, cuyas moléculas no se aproximan á esta temperatura, conserva intactos los poros que han dejado los átomos de oxígeno que se han desprendido, y que ejerce en este caso sobre el gas hidrógeno la misma accion absorbente y condensante que los poros del carbon vegetal; finalmente, que el hierro, por el contacto del aire, obra sobre el hidrógeno condensado del mismo modo que el platino: el hidrógeno, segun esto, se oxidará con una produccion de calor tal que inflame el hierro. Pero cuando con objeto de impedir la combustion y de espulsar en gran parte el hidrógeno echó el hierro reducido en el agua, notó que el metal despues de decantar este líquido se inflamaba durante la desecacion. Trató despues de espulsar el hidrógeno del hierro reducido durante el enfriamiento por medio de una corriente de gas ácido carbónico exento de aire y dejar enfriar el metal: el hierro obtenido por este medio no se inflamaba en contacto con el aire. Podria deducirse de este hecho, que el hidrógeno comprimido en los poros del hierro era efectivamente la causa de la combustion. Para apoyar esta conclusion, calentó oxalato ferroso en una retorta que espuso á la temperatura exactamente necesaria para trasformar el ácido oxálico en ácido carbónico á espensas del óxido ferroso: el hierro quedó en estado metálico. Condujo el experimento de modo que el

Hierro metálico pulverulento obtenido en estas circunstancias se enfriase en el gas ácido carbónico producido por la reducción; mas este hierro se inflamó igualmente en contacto con el aire. Según esto, la opinión emitida acerca de la causa de la combustibilidad del hierro, no era fundada. Para explicar después cómo la aproximación de las moléculas del metal reducido al calor rojo determina la incombustibilidad de este último al aire, se fundó en la experiencia siguiente: Cuando se precipitan los óxidos férrico, cobáltico-nikélico mezclados con algunas centésimas de alumina ó de glucina, se les reduce en seguida por medio del gas hidrógeno á una temperatura poco elevada y se les deja que se enfrien en una corriente de gas hidrógeno, se nota que el metal, aun cuando se le haya calcinado, conserva la propiedad, después del enfriamiento, de inflamarse espontáneamente al aire, á causa de que las moléculas del óxido térreo llenan los intersticios é impiden el contacto recíproco de las partículas de hierro que no pueden aproximarse por la fusión. La combustibilidad espontánea de los metales citados, se apoya sin duda en cierto grado de división mecánica y de porosidad; pero estas no son las causas fundamentales del fenómeno; parece ser debido mas bien á un estado alotrópico de combustibilidad espontánea (que se presenta en los metales obtenidos por la reducción de sus óxidos á una temperatura poco elevada), como lo hemos ya observado en el silicio, en el cromo y en el titanio.

El hierro se oxida fácilmente en el aire húmedo y se cubre de óxido. Sin embargo, según las experiencias de de Bonsdorff, esta acción no tiene lugar, si el agua no puede condensarse sobre el hierro. Mientras este metal permanece seco no le atacan, cuando se halla espuesto al aire, ni el gas acuoso ni el gas ácido carbónico; pero los vapores de otros ácidos, tales como el nítrico, clorohídrico, acético, sulfido hídrico, aunque solo existan en el aire en muy corta cantidad, contribuyen á determinar la oxidación del hierro, y cuando ésta se ha manifestado en un punto se estiende y profundiza. Pero se puede preservar á este metal de la oxidación, frotándole con un pedazo de bayeta impregnado con aceite de simiente de lino ó de cañamones, hasta tanto que su superficie aparezca seca; el hierro queda cubierto de una capa delgada de aceite que se deseca é impide la oxidación. Los líquidos alcalinos tienen también la facultad muy notable de impedir la oxidación

del hierro por la via húmeda, y ejercen esta accion de un modo tan enérgico, que se pueden conservar los objetos de hierro pulimentados debajo de un agua que contenga $\frac{1}{500}$ de su peso de carbonato potásico ó sódico. Tan luego como el álcali se convierte en bicarbonato pierde dicha facultad. Los álcalis cáusticos, el agua de cal y aun una disolucion de borax poseen tambien la propiedad de oponerse á la oxidacion del hierro. Parece que esta propiedad de los álcalis es debida á que el hierro se hace electronegativo respecto á el líquido, del modo que diré mas adelante. Se ha observado tambien que el hierro puesto en comunicacion eléctrica con el zinc se halla á cubierto de la oxidacion, aunque no tanto como cuando está sumergido en un líquido alcalino. El hierro, como ya queda dicho, no se oxida en el aire seco, pero lo hace con rapidez en el aire húmedo, especialmente en presencia de una cantidad considerable de gas ácido carbónico. El producto de esta oxidacion es lo que conocemos con el nombre de *orin*, que es una mezcla de carbonato ferroso y de hidrato férrico. El hierro al cubrirse de orin no se oxida solo á espensas del aire, sino tambien á la del agua, cuyo hidrógeno se combina en estado naciente con el nitrógeno del aire para producir amoniaco. Aunque esta reaccion sea accesoria á el fenómeno de la oxidacion, se efectúa siempre de un modo tan manifiesto, que basta suspender una tira de papel de tornasol, débilmente enrojecido, en un frasco tapado que contenga laminas de hierro humedecidas con agua, para que el papel, pasadas algunas horas, vuelva á tomar el color azul. Una porcion del amoniaco producido se combina con el óxido férrico: así es como se puede explicar por qué todo el óxido férrico que se encuentra en el reino mineral, tanto en los terrenos primitivos como en los de creacion mas moderna, contiene indicios de amoniaco, que se puede separar sometiéndole á la accion del fuego en vasos destilatorios. Estos hechos singulares han sido observados por primera vez por Chevallier.

El hierro se oxida tambien, á una temperatura mas elevada, en el aire seco; á el calor rojo se cubre de una capa de óxido negro conocido con el nombre de *batiduras*, y al calor rojo blanco se quema con produccion de chispas. Este fenómeno es mucho mas vistoso en el gas oxígeno; el calórico que se desenvuelve durante

la combustion funde el óxido á medida que se forma. Al tratar del oxígeno hablé de este bello experimento. Aun en el aire se pueden inflamar alambres de hierro delgados, tales como una cuerda de piano del número 10, calentándola hasta el rojo blanco; á la llama de una bujía y separándola con prontitud; en este caso se inflama y quema del mismo modo que lo haria un alambre mas grueso en el gas oxígeno. Quando se calienta un pedazo de hierro entre áscuas á un fuego de forja hasta que sacado de él despida chispas, y se le coloca en seguida junto al tubo de un fuelle que se halle en actividad, se observa que continúa quemándose y se funde como en el gas oxígeno. Si se toma un pequeño fragmento de hierro y se le suspende por un extremo por medio de un gancho á el cual se ata una cuerda, se le calienta por el otro hasta el rojo blanco, y se le da en el aire un movimiento circular como si fuera una honda, se observa que el hierro continúa quemándose de un modo análogo ofreciendo un hermoso fenómeno de ignicion.

El hierro se disuelve fácilmente en los ácidos con desprendimiento de gas hidrógeno, procedente de la descomposicion del agua: el gas que se obtiene por este medio no es puro; contiene carbono que se hallaba unido al hierro, que le comunica un olor particular, diferente del que tiene el que se desprende en las mismas circunstancias con el zinc ó con el estaño. Por el contrario, el que se prepara con el hierro puro no puede distinguirse, al menos por el olor, del que se produce cuando se disuelve en los ácidos el zinc, el estaño ó los radicales de los álcalis. Las disoluciones de hierro son verdes, azuladas, amarillas ó rojas. Este metal se disuelve sin desprendimiento de ningun gas en el ácido nítrico diluido convenientemente: el agua y el ácido se descomponen de tal modo, que todo el hidrógeno del agua se combina con el nitrógeno del ácido nítrico para formar amoniaco: por cada 3 átomos de sal ferrosa que se producen en el líquido se forma 1 átomo de nitrato amónico. Quando se humedecen perfectamente las limaduras de hierro con ácido nítrico rojo fumante, la masa aparece candente pasados algunos instantes, y al mismo tiempo se observa un desprendimiento abundante de vapores rojos. Quando se halla el hierro en contacto con un líquido que contenga ácido nitroso, experimenta una especie de cambio electroquímico; permanece sin disolverse y conserva todo su lustre. Quando se le sumerge, por ejemplo, en una disolucion

ácida de nitrato argéntico se precipita una parte de la plata hasta que se forma un poco de ácido nitroso: entónces los fenómenos cambian, la plata se disuelve con energía y el hierro permanece intacto. El hierro que ha servido para este experimento no precipita ya otra disolucion de plata, ni la de sulfato cúprico. Sin embargo permanece poco tiempo en este estado alotrópico: el hierro puro le pierde muy pronto; el acero le conserva por bastante tiempo, por una semana y aun mas. El acero adquiere igualmente esta propiedad, sumergiéndole por algunos minutos en un álcali cáustico. Este cambio parece indicar que el hierro se vuelve electronegativo. En los ensayos por medio del multiplicador eléctrico, se conduce negativamente respecto á la plata y al cobre, mientras dura este estado. El fenómeno que ofrece el hierro en este caso fué descrito primero por Kidd, y examinado despues con mas estension por Wetzlar y por John Herschel; finalmente, Schoenbein ha hecho con este objeto investigaciones detalladas, cuyos resultados voy á dar á conocer. Admite dos estados en el hierro, que distingue con los nombre de *pasivo* y *activo*.

Segun Schoenbein, se puede producir el estado pasivo del hierro por los medios siguientes:

1.º Cuando se le enrojece y experimenta un principio de oxidacion. En este caso no es solo la candescencia la que obra, porque el hierro que se ha enrojecido y enfriado despues en el gas hidrógeno es activo. Si se enrojece por un extremo un alambre de hierro de una longitud cualquiera (el de que se sirvió Schoenbein tenia la de unas diez y nueve varas), hasta que principie á oxidarse, y en seguida se sumerge por este mismo extremo en ácido nítrico de la densidad de 1,35 (que ataca fácilmente cualquiera otro hierro), no es atacado por el ácido á ninguna temperatura inferior á $+70^{\circ}$, pero á unos $+80^{\circ}$ pasa al estado activo. Desde este momento todo el alambre se vuelve pasivo, de modo que se puede introducir el otro extremo, y aun todo el hilo metálico arrollado sobre sí mismo, en el ácido nítrico sin que este actúe sobre él. Sin embargo, si se sumerge primero en el ácido la estremidad del alambre que no se ha espuesto al fuego, se observa que se halla en el estado activo; se ve, segun esto, que para producir el estado pasivo es preciso sumergir primero la estremidad que ha estado espuesta al fuego. Una vez producido este estado, basta arrollar fuertemente

un alambre de hierro activo á la estremidad que ha estado enrojecida para que adquiera el estado pasivo. La comunicacion entre los dos alambres de hierro puede establecerse por medio de un fragmento de platino, y sin embargo ambos conservan el estado pasivo. Pero en todas estas esperiencias es necesario que la estremidad que se ha enrojecido permanezca sumergida en el ácido, porque si se la separa antes de poner en contacto con este el alambre que está unido á él, se hallará este último en estado activo. Introduciendo en el ácido un alambre en estado activo, y aproximándole poco á poco hasta ponerle en contacto con el alambre pasivo, de activo que era pasa á ser pasivo.

2.º Cuando se arrolla un alambre de hierro activo al rededor de otro de platino, y se sumerge en el ácido, primero este último y despues el otro, se nota que el hierro se vuelve pasivo. Aparece pasivo un alambre de hierro en toda su longitud, cuando se introducen unas 2 ó 3 líneas en una disolucion de platino, ó cuando se envuelve con una hoja de oro, y se sumerge en el ácido, primero esta estremidad y despues la otra.

3.º Si se sumerge un alambre de hierro por un extremo, en ácido nítrico de 1,5 y se le vuelve á sumergir despues, sin lavarle ni enjugarle, en el mismo ácido, pero de la densidad de 1,35, se vuelve pasivo, y se puede sumergir todo él en el ácido sin que este le ataque. Por el contrario, el alambre permanece activo, si se separa por medio de la locion el ácido concentrado que le adhiere, y tambien cuando se le enjuga.

En estas esperiencias no hay necesidad de que el ácido nítrico de que se hace uso tenga la concentracion de 1,35; puede ser mas débil, pero no se ha investigado de un modo directo hasta qué punto se le puede diluir. Un ácido de 1,5 de densidad, diluido en 15 partes de agua y aun mas, ataca el hierro, tanto el que se ha calentado hasta el rojo por un extremo y se halla cubierto con oro ó platino como el que no ha estado espuesto al fuego: segun esto no influye en la produccion del estado pasivo.

4.º Cuando se introduce un alambre de hierro activo en ácido nítrico de la densidad de 1,35 se halla fuertemente atacado; pero cuando se le saca pasado un segundo, se le deja espuesto al aire por algunos instantes y se le introduce de nuevo en el ácido, se nota que la accion es mucho mas débil; sacando y sumergiendo el

alambre de este modo tres ó cuatro veces de seguida, queda enteramente reducido al estado pasivo.

5.º Si se pone en contacto, por algunos instantes, un alambre de hierro activo con el polo positivo de una pila, se vuelve pasivo; si en seguida se le emplea como conductor de este polo, para la descomposicion del ácido nítrico á cierto grado de dilucion, ó de otros ácidos disueltos en el agua, que se encuentran ya en comunicacion con este polo, da origen á un desprendimiento de gas oxígeno; mas para esto es preciso que primero toque solo el polo positivo, y que introducido en el líquido forme en seguida la cadena eléctrica. Cuando llega á estar un instante en contacto con el polo negativo y sirve en seguida de paso á la corriente eléctrica, pierde inmediatamente el estado pasivo; pero este puede ser restablecido del mismo modo que la primera vez, así como tambien sumergiéndole y sacándole alternativamente del líquido, cuando con este objeto se hace uso del ácido nítrico de 1,35, que es descompuesto por la pila. Schoenbein ha hecho ver ademas, que el alambre de hierro durante la descarga de la pila por un líquido alcalino, da siempre origen á un desprendimiento de gas oxígeno y se encuentra en estado pasivo, cualquiera que sea el orden en que haya sido introducido en el líquido; en tanto que de pasivo que él hubiera podido ser antes, se vuelve activo por el contacto con el polo positivo, en una disolucion de sal comun ó cualquiera otra sal haloidea.

6.º Entre los demas cuerpos el sobreóxido de plomo posee la propiedad de comunicar al hierro el estado pasivo; pero se consigue con dificultad fijar bien el sobreóxido de plomo y ponerle en perfecto contacto con el hierro. Segun Schoenbein, el medio mas seguro para conseguir este resultado consiste en hacer pasar el hierro, como conductor positivo de una pila hidroeléctrica, por la disolucion de una oxisal de plomo: toda la porcion del conductor positivo que se halla sumergida en el líquido se encuentra cubierta de una capa de sobreóxido de plomo fuertemente adherido. Hay otros métodos para fijar el sobreóxido que dan resultados menos satisfactorios.

El estado pasivo del hierro varía respecto á su estabilidad, segun el modo con que ha sido producido. Así es que permanece por mas tiempo en un alambre que se ha sumergido repetidas veces por un extremo en un líquido apropiado, y que antes de esta ope-

racion ha estado espuesto á el calor rojo ó se halla cubierto con oro ó platino. Es menos estable en un alambre que se ha vuelto pasivo por el contacto con el primero; estos son los alambres que Schoenbein llama para abreviar *alambres secundariamente pasivos*. Los primeros, en tanto que se hallan en contacto con la pila, no pierden su estado pasivo sino á una temperatura próxima á la de la ebulcion del ácido; á la cual, el estado pasivo desaparece para no volver á reproducirse, y el hierro continúa disolviéndose. Los últimos (alambres secundariamente pasivos) pueden pasar al estado activo por los medios siguientes:

1.º Cuando se agita violentamente una porcion del alambre que se halla fuera del ácido.

2.º Cuando dos alambres pasivos, sumergidos en el mismo ácido, se hallan en contacto entre sí en la superficie de este; en tal caso principian inmediatamente á disolverse.

3.º Cuando un alambre de hierro pasivo ó de cualquiera otro metal, como por ejemplo de estaño, cobre, zinc, etc., al tiempo de disolverse en el ácido toca fuera de él con un alambre secundariamente pasivo.

4.º Cuando se pone en contacto el alambre pasivo, bien sea dentro ó fuera del ácido, con otro alambre que se halla á punto de disolverse.

Estas esperiencias parece se oponen á la intervencion de la electricidad para explicar los fenómenos en cuestion. Efectivamente el metal que se disuelve en el líquido se vuelve positivo respecto á este último; y el hierro, antes negativo, debería resultar tanto mas positivo cuanto que constituye un par hidroeléctrico formado de un metal positivo y de otro negativo, así como tambien de un líquido muy activo. Sin embargo, en la esperiencia siguiente de Schoenbein se encuentra la clave para explicar esta contradiccion aparente: Se encorva un alambre de hierro activo en forma de U, y se fija en la parte encorvada un hilo de platino que sirve de conductor: colocando este alambre de hierro en las circunstancias que quedan indicadas en el número 2.º (pág. 313) que le hacen pasar al estado pasivo, se vuelve electronegativo como el platino, tan pronto como se sumerje en el ácido primero este y despues el de hierro. Vemos segun esto que egercen la misma accion un metal naturalmente electropositivo, otro electronegativo y un líquido activo; sin

embargo, el alambre de hierro, á pesar de su estado primitivo, adquiere el estado negativo del platino y le conserva, del mismo modo que, como acabamos de ver, un alambre de hierro secundariamente negativo, puesto en contacto con otro alambre del mismo metal positivo, respecto al líquido, ó con cualquiera otro metal, toma inmediatamente el carácter positivo de este. Si se introduce en seguida en el ácido el alambre de hierro encorvado en U, y se pone uno de los brazos sumergidos en contacto con un alambre activo (porque fuera del líquido no hay acción), es decir, positivo respecto al líquido en que se encuentra, el brazo tocado resulta activo; en otros términos, adquiere el estado eléctrico del metal con que se halla en contacto y se disuelve. Al contrario, el otro brazo conserva el estado eléctrico del platino ínterin permanece sumergido en el ácido. Tan luego como se separa el hilo de platino del ácido ó del hierro, todo el alambre de este último metal adquiere el estado eléctrico del alambre activo y se disuelve. Schoenbein ha dado á conocer el bello hecho siguiente: Se sumerge un alambre de hierro encorvado en U por sus dos extremos en ácido nítrico, se le separa en seguida y se repite esta operación 5 ó 6 veces; es decir, hasta que se haya vuelto completamente pasivo, y que deje de ser atacado por el ácido; si en tal caso se le pone por un momento en contacto en el ácido con un alambre activo, recobra el estado activo; pero este estado no se restablece de pronto. Se ve en un principio que el ácido actúa vivamente por espacio de un segundo: esta acción va acompañada de un sin número de burbujitas que parten del alambre; luego se suspende por el mismo espacio de tiempo y se vuelve á reproducir; en fin, los intervalos llegan á ser tan cortos que el alambre pasa á un estado activo que no se interrumpe. Si se ejecuta la experiencia con muchos alambres colocados en el mismo líquido se observa un fenómeno igual, mas no simultáneo; si se hace comunicar estos hilos reunidos por un conductor eléctrico común, las intermisiones son simultáneas. Ocurre algunas veces que estas intermisiones terminan por pasar á un estado pasivo completo.

Segun lo que precede, es claro que estos estados diferentes del hierro son debidos á que las partículas ponderables y materiales de él, se hallan en una relacion electroquímica diferente, y que el hierro, digámoslo así, se ha convertido en un metal mas noble (mas

electronegativo) y que por lo tanto tiene menos afinidad para los cuerpos electronegativos. Esto sería sin duda un objeto de la mayor importancia, si se llegase á producir este estado en grandes masas de hierro, y á hacer que permaneciese en él. Esta propiedad no es esclusiva del hierro, la tienen también otros metales; pero hasta el presente no se ha conseguido producirla en el mismo grado que en el hierro.

Por mucho tiempo, según las esperiencias que hice en 1809, se ha creído que el peso atómico del hierro era=339,205. Entonces no se conocía la composición del ácido silícico, y se ignoraba que cuando se trata el hierro silicioso por el ácido nítrico ó el agua régia, la mayor parte del ácido silícico formado se disuelve con el hierro; de lo que resulta que determinando el peso atómico del hierro según el peso del óxido férrico obtenido de cierta cantidad de materia, se admite mas oxígeno que el que el hierro por sí solo hubiera absorbido, y el número por el que se representa el peso del átomo es demasiado bajo. Según los esperimentos ejecutados recientemente por L. Svamberg y Norlin con objeto de determinar de un modo mas exacto el peso atómico del hierro, resulta ser este de 349,809 y el del átomo doble=699,618.

ÓXIDOS DE HIERRO.

Se conocen cuatro grados de oxidación del hierro, á saber: un subóxido, dos óxidos básicos y un ácido.

1.º *Subóxido de hierro.*

Descubierto por Marchand en 1839. Se obtiene reduciendo á glóbulos un alambre de hierro á la llama de una mezcla de gas explosivo. Es de color negro y susceptible de aplastarse un poco cuando se le golpea con el martillo; pero en seguida se pueden reducir á polvo los fragmentos. Este polvo se disuelve con dificultad en el ácido sulfúrico diluido y en el clorohídrico con producción de gas hidrógeno; la disolución contiene en este caso una sal ferrosa. Se disuelve fácilmente en el ácido nítrico. El gas hidrógeno le reduce en caliente.

Segun Marchand, está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Hierro.	93,33	4
Oxigeno	6,67	1

Peso atómico, =1499,236 ; fórmula, =Fe²O. La existencia de este subóxido parece demuestra que hay otro óxido que se podria representar por FeO.

2.º *Oxido ferroso.*

Es uno de los cuerpos mas dificiles de obtener aislado y puro. No se le puede preparar precipitando las sales ferrosas , porque se oxida con tal rapidez á espensas del aire , que mientras se le lava y deseca pasa la mayor parte al estado de óxido férrico. Segun las esperiencias de Bucholz, el mejor método para obtenerle consiste en oxidar el hierro al calor rojo por medio del vapor acuoso. Es negro y con frecuencia tiene lustre metálico; es quebradizo y fusible: á una temperatura muy elevada, se trasforma en una masa quebradiza, negra y brillante, que carece de aspecto vítreo. Este óxido, del mismo modo que la alumina, la zircona y otros óxidos calcinados, tiene la propiedad de disolverse dificilmente en los ácidos despues que ha estado espuesto á el calor rojo; pero las sales que forma son absolutamente las mismas que se obtienen cuando se disuelve el hierro en los ácidos con produccion de gas hidrógeno. El imán le atrae débilmente , lo que le distingue del óxido ferroso-férrico que es muy magnético. El óxido ferroso se combina con el agua y forma un *hidrato* que se obtiene bajo la forma de un precipitado blanco, cuando se trata una sal ferrosa por un álcali cáustico. El menor contacto con el aire basta para que el precipitado pase primero al color gris , despues al verde , á el azul negruzco y á el amarillo. Si se le hierve al abrigo del aire en un vaso herméticamente tapado, abandona el agua y se vuelve negro, lo que sucede tambien con otros hidratos, tales como el estannoso y cúprico.

El óxido ferroso se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Hierro.	77,768	1
Oxígeno	22,232	1

Peso atómico, =449,809 ; fórmula, =FeO ó $\dot{\text{F}}\text{e}$.

3.º *Oxido férrico.*

Este óxido, como ya hemos dicho al hablar de los minerales de hierro, se halla con mucha profusion en la naturaleza y constituye el hierro oligisto y el hierro oxidado rojo (*Rotheisenstein*). Por lo común se le halla cristalizado. Las formas que afecta pertenecen al sistema romboédrico; las cuales se asemejan en un todo á las del corindon (alumina cristalizada). En este estado tiene un color gris y lustre metálico; pero aparece de color rojo pardo cuando se le reduce á polvo. Se obtiene artificialmente calcinando el orin del hierro, ó esponiendo en un crisol á el calor rojo el sulfato ó el nitrato de hierro hasta que se volatilice todo el ácido.

Este óxido se presenta por lo comun bajo la forma de un polvo rojo que carece absolutamente de propiedades magnéticas: este color varía, segun su estado de agregacion, lo que se observa tambien en las diferentes especies del óxido natural. Por la calcinacion del subsulfato férrico se obtiene de un hermoso color rojo; el que proviene del sulfato férrico le tiene mas oscuro y es pardo negruzco cuando se le prepara con el nitrato férrico. He visto un óxido férrico obtenido en grande, que era casi negro y sin embargo no contenia la menor porcion de óxido ferroso. Á pesar de estas gradaciones en el color, la composicion del óxido férrico preparado por cualquiera de estos medios es la misma; de lo que ya hemos visto ejemplos parecidos al hablar del óxido plúmbico, del cinabrio, etc. El óxido férrico se descompone á una temperatura muy elevada con produccion de oxígeno, y se convierte en óxido ferroso-férrico, que describiré mas adelante. Hé aquí por qué el hierro que se quema en el gas oxígeno no se convierte en óxido férrico. Este óxido no es volátil; el que se encuentra cristalizado en los cráteres de algunos volcanes, parece ser el resultado de una sublimacion. Sin embargo, Mitscherlich ha hecho ver que en este caso se forma á espensas del cloruro férrico volátil, cuyos vapores se descomponen por el agua en ácido clorohídrico que se desprende, y en óxido férrico que queda. Algunas veces se observa este fenómeno en los hornos en que se cuecen las vasijas de barro vidriadas por medio de la sal comun: queda la sosa en libertad y el ácido clorohídrico se combina con el óxido férrico de la arcilla, para pro-

ducir el cloruro férrico, que se descompone en seguida como acabo de decir. Esta sublimacion aparente del óxido cristalizado se puede hacer en pequeño, fundiendo juntamente en un crisol tapado vitriolo de marte calcinado y sal comun; el óxido férrico cristalizado se fija en las junturas y en las paredes del crisol.

Este óxido, despues de calcinado, se disuelve lentamente en los ácidos diluidos, si bien con mas facilidad que el óxido ferroso que ha experimentado la misma operacion. No obstante, tiene menos afinidad para los ácidos que el óxido ferroso; este le precipita cuando se le mezcla, estando húmedo, con las disoluciones de las sales férricas. Si se le precipita de una sal férrica por medio de un álcali ó de una tierra jamás resulta puro; porque cuando la cantidad de álcali es demasiado débil, se forma una subsal, y cuando se pone mayor cantidad que la necesaria para neutralizar el ácido, el óxido férrico precipitado se combina con una parte del álcali escedente. Si se le precipita por el amoniaco, se le puede privar de este por medio de la calcinacion. Estos precipitados son de color rojo pardo oscuro; los cuales por la desecacion disminuyen de volúmen y se reducen á una masa negra, grietada y de fractura vidriosa. Ademas del álcali, contienen siempre cierta porcion de agua que se desprende la primera cuando se les calcina. Si se precipita el óxido de una sal férrica por un exceso de amoniaco, se lava bien el precipitado, se le deseca y calienta en un crisol de platino hasta el rojo naciente, el agua y el amoniaco se desprenden primero, y despues cuando la temperatura del óxido principia á pasar del rojo oscuro al rojo vivo, se observa un desprendimiento de luz semejante al que he indicado al hablar de la zircona y del óxido cromoso.

Cuando se oxida lentamente el hierro en una cantidad considerable de agua, se forma á su alrededor un precipitado ligero de color anaranjado claro, que es el *hidrato férrico*. Este hidrato se encuentra en la naturaleza formando como ya he dicho mas arriba, el mineral de hierro que los mineralogistas alemanes llaman *Brauneisentein* (hierro oxidado pardo). Las especies puras tienen la testura cristalina y radiada, y un color pardo oscuro; su superficie es frecuentemente redondeada, lisa, lustrosa y negra. El hidrato férrico constituye ademas la parte principal de la mina de hierro arcilloso, del hierro cenagoso y de las diferentes especies de ocre; en

cuyos minerales unas veces se halla mezclado con arcilla, cal y arena, y otras combinado con el ácido silícico y ciertos cuerpos electronegativos procedentes de sustancias vegetales. Se obtiene la misma combinacion cuando se convierte en orin debajo del agua, una aleacion de hierro y de silicio: en este caso se forma un ocre compuesto de óxido férrico, ácido silícico y agua. Encuéntrase tambien en el reino mineral otro hidrato de óxido férrico que proviene de la piritá, cuya forma cristalina exterior conserva sin estar realmente cristalizado. La piritá aurifera es la que experimenta principalmente esta trasformacion. Por lo comun todo el azufre se halla eliminado. Este hidrato es pardo oscuro, y da un polvo rojo ó rojo pardusco. El óxido férrico contiene un tercio menos de agua que el anterior.

Está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Hierro.	69,989	2
Oxigeno.	30,011	3

Peso atómico, = 999,618; fórmula, = Fe^2O^3 ó Fe .

El hidrato amarillo pulverulento ordinario contiene 85,559 de óxido férrico y 14,441 de agua, lo que corresponde á 3 átomos de

agua para 2 de óxido férrico, = F^2H^3 . El hidrato natural procedente de los cristales de piritá contiene en 100 partes, 89,885 de óxido férrico, y 10,115 de agua, lo que corresponde á 1 átomo de agua

y otro de óxido férrico, = F^1H .

Los usos del óxido férrico son muy numerosos. Se emplea en la pintura, tanto en estado de hidrato (ocre), como calcinado. En Suecia se usa para pintar de rojo las casas construidas de madera, á la cual preserva de la putrefaccion.

El óxido férrico cristalizado que se encuentra en la naturaleza, es tan duro que dá chispas con el eslabon; se le labra y pulimenta, en cuyo estado se hace uso de él con el nombre de hematina para bruñir el oro y la plata; el óxido rojo calcinado puede servir para los mismos usos, cuando se le tritura y diluye para separar las partículas mas ténues. El método mas económico para obtener el óxido férrico que se destina á este uso consiste en tostar el sulfuro

férrico hasta oxidar y desalojar todo el azufre, lo que exige mucho tiempo y una temperatura muy elevada al terminarse la operacion. Segun Faraday, se obtiene un hermoso polvo para pulimentar, sin que haya necesidad de someterle á la dilucion y suspension, mezclando una parte de vitriolo tostado con dos ó tres de sal comun, y calentando la mezcla hasta que dejen de producirse vapores ácidos; el residuo es sulfato sódico mezclado con óxido férrico de color pardo oscuro. Tratando la masa por el agua se disuelve el sulfato y queda el óxido bajo la forma de laminitas de color pardo oscuro.

Si se funde á un calor suave una mezcla de óxido férrico y tierras ó flujos, se obtiene un vidrio de color rojo de sangré cuando está caliente, el cual pasa por el enfriamiento á el amarillo, verdé, ó verde botella oscuro, segun la cantidad de óxido que contiene. El color del vidrio verde es debido al hierro que contienen las sustancias que sirven para su fabricacion. Al fundirse el óxido férrico se convierte en óxido ferroso que da el color verde. Operando con precaucion se puede combinar el óxido férrico con los flujos vítreos sin que se descomponga, y el vidrio en este caso, despues del enfriamiento, es amarillento ó rojo. Hé aquí por qué en las fábricas de vidrio se aumenta la transparencia de esta materia añadiendo á la mezcla sobreóxido mangánico, que convierte el óxido ferroso en óxido férrico por su reduccion á óxido manganeso; ambos óxidos se hallan en este caso en las circunstancias convenientes para colorar á el vidrio todo lo menos posible. Un vidrio perfectamente saturado de óxido férrico, tiene despues del enfriamiento, un hermoso color rojo; se hace uso de él para pintar sobre el vidrio, para lo que suministra el mejor color rojo. A la presencia de este óxido en las arcillas es debido el color rojo de los ladrillos y tejas; y cuanto mayor es la cantidad que contienen de él, son tanto mas vitrificables; esta es la razon por qué los ladrillos son tanto mas estimados, cuanto menos rojos aparecen despues de la coccion.

Oxido ferroso-férrico.

El óxido ferroso y el óxido férrico tienen mucha tendencia á combinarse. Este compuesto es el que constituye los minerales de hierro ordinarios, especialmente el hierro magnético, que se halla

frecuentemente cristalizado en octaédros regulares; el que se encuentra en Fahlun y en el Tirol es notable sobre todo por la regularidad de estos y por su grosor. Si se digiere este óxido en un frasco tapado con menos ácido clorohídrico que el que exige para disolverse, solo se disuelve el óxido ferroso y queda óxido férrico rojo; disolviéndole completamente en un ácido y mezclando la disolución con carbonato cálcico, se precipita el óxido férrico y queda disuelto el óxido ferroso. Este óxido intermedio se produce también con frecuencia por la vía húmeda: ambos óxidos se saturan recíprocamente, y permanecen en este grado de oxidación. Preuss y Woehler han demostrado que el hidrato de óxido férrico que se precipita por medio del amoníaco, después de bien lavado pero todavía húmedo, desprende gas hidrógeno cuando se le hierve con limaduras de hierro y agua; en este caso el hierro se oxida y pasa al estado de óxido ferroso, hasta tanto que el óxido férrico se transforma en óxido ferroso-férrico: entonces cesa la descomposición del agua; el óxido férrico ejerce en este caso la misma acción que un ácido. El óxido ferroso-férrico obtenido por este medio se presenta bajo la forma de una masa negra pulverulenta, que contiene agua químicamente combinada. Se separa el exceso de limaduras de hierro por medio de la dilución y suspensión: es preciso desecarle á la temperatura ordinaria; pues de lo contrario pudiera sobreoxidarse. Algunas sales ferrosas, sobre todo el arseniato y fosfato, se oxidan con mucha facilidad hasta tanto que la base se convierte en óxido ferroso-férrico; en este caso el arseniato toma un color verde y el fosfato azul. Si en este estado se les trata por la potasa cáustica, se obtiene un óxido negro que es el óxido ferroso-férrico. Según Liebig y Woehler se forma también este óxido doble mezclando cloruro ferroso sólido con un exceso de carbonato sódico, calentando la materia en un crisol y tratándola por el agua. El óxido doble queda bajo la forma de un polvo negro, que se puede lavar y desecar sin riesgo de que se sobreoxide. Según los mismos químicos, se obtiene un hidrato ferroso-férrico, disolviendo óxido ferroso-férrico en el ácido clorohídrico y precipitando la disolución por medio de un exceso de amoníaco. Por la desecación se convierte en una masa negra aglutinada, de fractura vidriosa, que por la trituración dá un polvo pardo oscuro; se le puede privar del agua esponiéndole á un calor suave, y queda un polvo negro.

Este óxido doble es mucho mas magnético que el hierro; hasta el hidrato posee la propiedad magnética; así es que se le puede separar en el líquido del óxido férrico que hubiera podido precipitarse con él. He aquí por qué admira que el hidrato ferroso puro no ejerza acción alguna sobre el iman.

El óxido ferroso-férrico está compuesto de :

<i>En cien part. En átom.</i>		<i>En cien part. En átom.</i>	
Hierro . . .	72,403 . . . 3	Oxido férrico. . .	31,034. . . 1
Oxígeno . . .	27,593 . . . 4	Oxido ferroso . . .	68,966. . . 1

Peso atómico, = 1449,427; fórmula, = $\text{Fe} \ddot{\text{Fe}}$.

Hase debatido por mucho tiempo la cuestion de si debe considerarse este compuesto como un óxido particular; porque no se ignoraba que algunos metales forman una combinacion análoga constituida por 3 átomos de radical y 4 de oxígeno; pero este punto dejó de ser cuestionable cuando se descubrieron en el reino mineral, compuestos en los cuales la alumina, el óxido crómico y otros óxidos, que tienen una composicion análoga, reemplazan una parte del óxido férrico; y el óxido zincico y manganoso, cuya constitucion es semejante á la del óxido ferroso, le reemplazan igualmente. El óxido ferroso-férrico forma con frecuencia sales dobles; pero en este caso sucede por lo comun que el óxido férrico y el óxido ferroso se hallan en otra relacion atómica que la indicada. Cuando se mezcla una solucion de sulfato ferroso con otra de sulfato férrico, de modo que ambos óxidos se hallen en la relacion de sus pesos atómicos, y se trata el líquido á la temperatura de la ebulicion por el amoniaco cáustico, se forma como ya he dicho, un precipitado pardo oscuro, que se puede lavar sobre un filtro sin que se sobreoxide, y que tiene propiedades magnéticas. Abich ha analizado combinaciones análogas y ha hallado 1 átomo de óxido ferroso para 2 de óxido férrico, = $\text{Fe} \ddot{\text{Fe}}^2$, y 3 átomos de óxido ferroso para 4 de óxido férrico, = $\text{Fe}^3 \text{Fe}^4$; este último quizá solo era una mezcla de 2 $\text{Fe} \ddot{\text{Fe}}$ con 1 $\text{Fe} \ddot{\text{Fe}}^2$; estas combinaciones contienen agua. El mismo químico Abich cree haber demostrado que existe siempre 1 átomo de esta agua, la cual corresponde á 2 átomos de óxido ferroso.

y por consiguiente contiene la cantidad necesaria de oxígeno para trasformar el óxido ferroso en óxido férrico. La combinacion de óxido férrico con el óxido ferroso es debida sin duda á la tendencia que tiene el primero á unirse á las bases.

El óxido férrico que se precipita por la potasa cáustica, retiene, como ya hemos visto, cierta porcion de álcali que no se puede separar completamente por medio de las lociones; por esta razon en las análisis, es preciso precipitarle por el amoniaco cáustico; este se combina tambien, pero por medio de la calcinacion se desprende juntamente con el agua. Cuando se calcina fuertemente el óxido férrico con carbonato sódico ó potásico, se desprende el ácido carbónico; el agua disuelve el álcali cáustico y queda el óxido férrico. Por el contrario, forma combinaciones mas estables con las bases insolubles en el agua, como lo vamos á demostrar con varios ejemplos. Asi que, cuando se disuelven en agua átomos iguales de sulfato cúprico y sulfato ferroso, y se trata la disolucion por la potasa ó la sosa cáusticas, se obtiene un precipitado de color rojo pardo, que es una combinacion química de 1 átomo de óxido cuproso con otro de óxido férrico. En vez de 2 átomos de Cu Fe , se forma 1 de Cu Fe . Cuando se trata el precipitado en un vaso cerrado, por el amoniaco cáustico, se disuelve el óxido cuproso amoniacal sin colorar el líquido, y queda por disolver hidrato de óxido férrico. — El mineral conocido con el nombre de *franklinita* es un compuesto de óxido férrico con óxido zincico y óxido manganoso.

El óxido ferroso-férrico que se destina á los usos de la farmacia se prepara mezclando limaduras de hierro con la cantidad necesaria de agua para humedecerlas bien; se deja la masa en un vaso abierto, y pasado algun tiempo se observa que se desenvuelve calor, que sin embargo, segun Guibourt, no escede de $+49^{\circ}$. El hierro al pasar al estado de óxido ferroso, desprende una corta cantidad de hidrógeno, y el resto del metal se oxida á espensas del aire. Los farmacéuticos han dado á este producto el nombre de *etiope marcial*. Frecuentemente contiene, ademas del óxido ferroso-férrico, una cantidad considerable de hidrato férrico y de carbonato ferroso.

Se forma tambien una combinacion de estos dos óxidos, cuando se esponen por mucho tiempo pedazos gruesos de hierro á el calor

necesario para determinar la oxidacion de este metal. El óxido que se obtiene por este medio, se conoce generalmente con el nombre de *batiduras de hierro*. Se forma principalmente sobre los pedazos de hierro que se les reduce á planchias y se les tiene espuestos á el fuego por mucho tiempo antes de laminarlos: antes de ejecutar esta operacion se les golpea con el martillo para separar esta costra. He tenido ocasion de examinar uno de estos pedazos de hierro que habia estado por espacio de veinte y cuatro horas en un horno, el cual estaba cubierto de una costra del grueso de 1,550 línea; dividiendo esta trasversalmente se echaba de ver que estaba formada de dos capas distintas. La interior tenia el color oscuro, era lustrosa, ampollosa y debilmente atraible por el iman: la otra ofrecia en el esterior una capa lijera de óxido férrico que le daba un matiz rojizo; era dura, tenaz y mas atraible por el iman que la primera, y tenia la testura compacta, lustrosa y de color gris. Mosander ha hallado, examinando estas diferentes capas, que la interior está formada en 100 partes de 72,92 de óxido ferroso y de 27,08 de óxido férrico; los cuales se hallan en una proporcion tal, que el primero contiene dos veces tanto oxígeno como el segundo. Por consiguiente la combinacion resulta estar formada de 6 átomos de óxido ferroso y de 1 de óxido férrico $(= Fe^6 Fe)$. El mismo químico ha hallado que la capa esterior está compuesta en 100 partes, de 64,23 de óxido ferroso y de 35,77 de óxido férrico. Pero analizando por separado, la mitad esterior y la interior de la capa esterior, ha notado que la cantidad de óxido férrico disminuia de fuera á dentro, y que por lo tanto no estaba constituida por una masa homogénea como la interna. Habiendo analizado Berthier estas capas, sin separarlas, para cuyo efecto hizo uso de costras mucho mas delgadas que las analizadas por Mosander, encontró en sus esperiencias de 34 á 36 por ciento de óxido férrico; de lo que dedujo que esta materia constituia un grado particular de oxidacion del hierro, en el cual el metal se hallaria combinado con una cantidad de oxígeno que sería á la contenida de este cuerpo en el óxido ferroso, como 7:6. Admitiendo la existencia de este óxido y considerando el óxido ferroso-férrico como un grado particular de oxidacion, el hierro se combina con el oxígeno en las proporciones de 6, 7, 8 y 9. Berthier cita como un argumento favorable á su opinion, que cuando se reduce el óxido

férrico sin flujo en un crisol de carbon, se obtiene una masa coherente; que en el exterior, es decir, en los puntos en que toca inmediatamente con el carbon, consiste en hierro acerado, en tanto que en el interior se compone del mismo óxido que se forma sobre las láminas de hierro. Sin embargo, es probable que en este caso, del mismo modo que sobre las láminas de hierro, la parte mas próxima á este metal sea una combinacion mas rica en óxido ferroso; pudiera admitirse que el todo resulta de la misma combinacion que constituye la capa mas interior de las láminas de que ya he hablado. Ademas seria poco razonable considerar como una masa homogénea y de una composicion uniforme en todas sus partes una combinacion que se forma en unas circunstancias tales que recibe uno de sus elementos por el exterior y el otro por el interior. La separacion en dos capas distintas parece habla en favor de la homogeneidad de cada una de ellas; pero es posible que esto no tenga lugar sino durante el enfriamiento, á consecuencia de la contraccion desigual de las partes interiores y exteriores.

4.º *Acido férrico.*

Quando se mezclan las limaduras de hierro ó uno de los óxidos de este metal con nitro, y se espone la materia en un crisol de Hesse á un calor rojo intenso, se obtiene una masa salina roja, que se disuelve en el agua y la da un color rojo vinoso mas ó menos oscuro. Ekeberg hizo este descubrimiento en 1802, investigando demostrar la presencia del óxido mangánico en la itria, que acababa de ser descubierta; hecho que comparó con el resultado que en iguales circunstancias se obtiene con el óxido mangánico; pero se limitó á indicar que el óxido férrico forma un camaleon mineral del mismo modo que el mencionado óxido mangánico. Quando despues de diez y seis años, Edwards y Chevillot descubrieron que el camaleon mineral, propiamente hablando, era un manganato, la idea emitida por Ekeberg habia caido en un olvido general. A nadie se le ocurrió el que se formase un ferrato, hasta que en 1840 Fremy observó de nuevo la propiedad que tiene el óxido férrico de producir un camaleon, cuya esplicacion se dedujo de lo que Edwards y Chevillot habian demostrado respecto al *u*anganeso.

Todavía no se ha podido aislar el ácido férrico; solo se le conoce combinado con las bases, y aun en este estado es muy poco estable. Por consiguiente nada puedo decir de él; es preciso atenernos al número escaso de datos que poseemos acerca de algunas de sus combinaciones. El ferrato potásico es el que se ha examinado mas particularmente; se le puede preparar por diversos medios, tanto por la via seca como por la via húmeda.

Por la via seca, se obtiene con mas facilidad, mezclando las limaduras de hierro ó el óxido férrico con carbonato potásico y nitro, y esponiendo la materia en un crisol tapado á el calor rojo blanco. Wackenroder prescribe que se haga una mezcla exacta de limaduras de hierro muy finas con el doble de su peso de nitro seco; despues se espone al fuego un crisol de Hesse, y cuando aparece débilmente enrojecido, pero que se perciba á la distancia de poco mas de 2 pulgadas sobre el fondo, se echa la mezcla por pequeñas porciones, la cual se quema pasados algunos instantes, produciendo una débil detonacion: despues que esta ha cesado se introduce una nueva porcion de la mezcla. Cuando se ha terminado la deflagracion, se saca con una espátula de hierro la masa porosa y voluminosa, y se la deja enfriar debajo de una campana de cristal colocada sobre ácido sulfúrico, á fin de impedir el que se delicuesca; despues se la repone en un frasco seco con tapon esmerilado. La masa que resulta tiene un color gris verdoso, pero forma con el agua una disolucion de color rojo de cereza. Contiene nitrato potásico en estado de mezcla, el cual se oxida poco á poco á espensas del ácido férrico, y se trasforma en nitrato potásico; he aquí por qué precipita óxido férrico, y el líquido se descolora. Fremy prepara el ferrato puro haciendo uso de un método mas ventajoso, que consiste en mezclar el óxido férrico con sobreóxido de potasio y calentar el todo hasta el rojo: el óxido férrico se convierte en ácido férrico á espensas del sobreóxido; la sal que resulta tiene un color gris rojizo.

Por la via húmeda, se obtiene el ferrato potásico por varios métodos; 1.º haciendo pasar una corriente de cloro por una lejía concentrada de potasa cáustica que contenga hidrato férrico todavía húmedo; en este caso se forma cloruro y ferrato potásicos; este último se disuelve en el líquido y le da un color rojo. Si se continúa haciendo llegar menos gas que el que se necesita, gran parte de

la potasa cáustica quedará intacta en la solución; esta se podrá conservar por bastante tiempo en un vaso tapado, con tanta mayor facilidad, cuanto mas concentrada esté. 2.º Poggendorff ha demostrado que cuando se descarga una pila eléctrica fuerte por una solución de potasa cáustica, por medio de un conductor de hierro inglés fundido, el líquido toma poco á poco un color rojo debido á el ácido férrico que se produce, el cual se descompone al poco tiempo. No pudo conseguir el que se formase por este medio el ácido férrico por la oxidación del hierro, empleando este metal en barras, ni el acero. La causa reside, segun parece, en el hierro colado de que se ha hecho uso, que es un carburo de dicho metal; el carbono, así como el hierro se oxidan para trasformarse en ácidos, y se puede considerar á este último como que se halla en estado naciente en el momento en que se separa del carbono. H. Rose, que repitió las esperiencias de Poggendorff, demostró tambien que no puede emplearse con este objeto sino el hierro fundido; pero que si la disolución de potasa está concentrada, el ácido férrico continúa formándose sin que se descomponga, siempre que se haya tenido la precaucion de separar por medio de un diafragma poroso la mitad positiva de la negativa, en cuyo punto debe descomponerse por la influencia de la electricidad. Para ejecutar Rose este experimento, echó una lejía concentrada de potasa en un cilindro de bizcocho de porcelana, colocó este en otro vaso lleno de la misma lejía, introdujo en esta un disco ancho de hierro fundido y otro igual, ó un conductor de cualquiera otro metal, en la que se hallaba dentro del cilindro. Puso en comunicacion el primer disco con el polo + y el segundo con el polo -, de un fuerte aparato hidroeléctrico de Grove ó de Bunsen. Pasadas 24 horas, el líquido alcalino que rodeaba el conductor +, tomó un color rojo tan oscuro que se volvió opaco: algunas veces el hierro se cubre de cristalitas de ferrato potásico. El líquido de color rojo oscuro que se obtiene en este caso, se puede conservar en un frasco con tapon esmerilado

Segun Fremy, cuando se satura completamente con hidrato potásico sólido la disolución rojo-oscura de ferrato potásico, este se precipita bajo la forma de copos de color rojo oscuro, los cuales no se disuelven en un líquido muy alcalino. El ácido férrico es bastante estable en esta combinacion, mientras tanto que el líquido

está concentrado. Cuando se le diluye en agua hasta cierto punto, el ácido férrico principia á descomponerse poco á poco; se precipita óxido férrico y se desprende gas oxígeno. Si se hierve el líquido diluido, se descompone en pocos instantes. Lo mismo sucede cuando se satura el álcali con un ácido, con objeto de separar el ácido férrico. Pero se puede hervir la solución concentrada y sumamente alcalina sin que se descomponga, y cuando se la diluye en líquidos saturados de otras sales inorgánicas, tales como el cloruro de potasio, tampoco se descompone por la ebullición; se la puede filtrar por papel sin que se reduzca. Las sales amoniacales y todos los cuerpos inorgánicos ú orgánicos susceptibles de absorber el oxígeno, convierten el ácido férrico en óxido férrico; el cual se precipita ó queda disuelto en el líquido alcalino, si el exceso del cuerpo reductor tiene la propiedad de hacer soluble al óxido, como sucede, por ejemplo, con los ácidos tártrico y racémico y el azúcar. El ácido férrico que existe combinado con la potasa puede ser transportado á otras bases poderosas: así es que con el cloruro bórico se precipita el ferrato bórico, sal roja que se puede lavar y desecar sin que se descomponga. Los cloruros cálcico y magnésico forman precipitados de color de rosa, que se descomponen al poco tiempo con desprendimiento de oxígeno. Según parece, el ácido férrico no se combina con las tierras propiamente dichas ni con los óxidos metálicos, á causa de que se descompone inmediatamente.

Fremy, Denham Smith y H. Rose han investigado determinar la composición del ácido férrico; aunque los resultados que han obtenido no son decisivos, están sin embargo, bastante conformes entre sí para poder admitir la composición siguiente:

En cien partes.

En átomos.

Hierro	53,831.	1
Oxígeno	46,169.	3

Peso atómico, =649,809; Fórmula, = FeO^3 ó Fe (1).

(1) Los tres químicos citados han obtenido algunas veces un líquido verde, después que el ácido férrico se ha descompuesto. Fremy y Denham Smith, creyeron que esto era debido á otro óxido de hierro; pero Rose ha demostrado que provenia del manganato potásico formado, á causa de que el hierro que habian empleado contenia manganeso.

Nitruro de hierro.

Cuando se calientan los óxidos férrico ó ferroso en una corriente de gas amoniaco seco, siguiendo el método indicado en la preparacion del nitruro de cobre, se obtiene, segun las esperiencias de Schroetter, agua y nitruro de hierro; pero se ignoran aún las propiedades de este.

SULFUROS DE HIERRO.

El hierro tiene mucha afinidad para el azufre. Si se calienta una barra de hierro en un horno de manga, hasta la temperatura á que se funde, se la saca del fuego cuando principia á arrojar chispas y se la espolvorea con azufre, el hierro se liquida y caen unas gotas gruesas de sulfuro de hierro. Cuando se coloca un pedazo de azufre en cañon, que tenga una figura esférica, ovalada ó cuadrada sobre una barra de hierro que se haya calentado al mismo grado que la anterior, la perfora en algunos segundos, y el agujero que produce tiene exactamente la forma que el pedazo de azufre. Este efecto es todavía mas rápido cuando se hace uso del acero; pero por este medio no se llega á agujerear el hierro colado, ni á combinarle con el azufre, y este se volatiliza completamente.

Se conocen cinco grados de sulfuracion del hierro, que son los siguientes:

1.º *Sub-sulfuro ferroso.*

Segun Arfvedson, se obtiene cuando se calcina el sub-sulfato férrico en una corriente de gas hidrógeno. En esta operacion se desprende agua y ácido sulfuroso, y queda un polvo gris negruzco, que frotado con un cuerpo duro, deja una señal de color gris, con lustre metálico. Este sulfuro está compuesto en cien partes de 93,1 de metal, y 6,9 de azufre, ó de 100 del primero y de 7,412 del segundo; lo que corresponde á 8 átomos de hierro y 1 de azufre, $=\text{Fe}^8\text{S}$. Se disuelve fácilmente en los ácidos á espensas del agua, y se desprende una mezcla gaseosa compuesta de 7 volúmenes de gas hidrógeno y 1 de sulfido hidrico.

2.º *Sub-sulfuro férrico.*

Ha sido tambien descubierto por Arfvedson. Se prepara reemplazando en la operacion anterior el sub-sulfato férrico por el sul-

fato ferroso anhidro ; se forma tambien ácido sulfuroso y agua , y el sulfuro queda en estado pulverulento. Por su aspecto exterior, se parece enteramente al subsulfuro ferroso ; se le encuentra en diversos productos de las fábricas de fundicion que se obtienen principalmente en la estraccion de la plata. Está compuesto en cien partes , de 77,13 de hierro y 22,87 de azufre , ó de 100 del primero y 29,648 del segundo. Contiene 2 átomos de hierro y 1 de azufre, =Fe_2 ; y su átomo pesa 900,79. Se disuelve en los ácidos y se desprende una mezcla de un volúmen de gas hidrógeno y otro de sulfido hídrico.

Cuando se hace pasar una corriente de gas sulfido hídrico sobre estos dos sulfuros calentados hasta el rojo , absorben más azufre y pasan al grado de sulfuracion que constituye la piritá magnética natural.

3.º Sulfuro ferroso.

El método mejor para obtener este sulfuro consiste en calentar en vasos cerrados una mezcla de azufre y de láminas de hierro cortadas en pedazos. Cuando la temperatura principia á elevarse hasta el rojo blanco , el hierro se quema en el azufre gaseoso y se cubre de una costra de sulfuro ferroso ; debe dejarse espuesta la masa á esta temperatura , hasta que se volatilice todo el azufre escedente. Si se sacan los pedazos de hierro despues que se ha enfriado el vaso y se les dobla , se separa el sulfuro ; el cual tiene lustre metálico , presenta un color amarillento en la fractura , es atraible por el imán y da un polvo amarillento por la trituracion. Su composicion es tal , que cuando se le disuelve en los ácidos , no precipita la menor porcion de azufre , y el gas sulfido hídrico que se desprende , es completamente absorbido por la potasa cáustica ; segun esto , el azufre y el hierro se hallan en la misma proporcion que en el sulfato ferroso. Si cuando se prepara el sulfuro ferroso , hay el suficiente calor para que este se funda á medida que se forma , se disuelve el exceso de hierro , si es que existe , y se obtiene mezclado con el sulfuro ferroso otro grado inferior de sulfuracion del hierro ; así es que cuando se le disuelve en los ácidos , produce un abundante desprendimiento de gas hidrógeno , que queda cuando es absorbido el sulfido hídrico por la potasa. Si por el contrario hay exceso de azufre , se obtiene una combinacion que

deja un residuo de azufre cuando se la disuelve en los ácidos, de la que me ocuparé mas adelante. Resulta de esto, que para obtener la combinacion perfectamente saturada es preciso seguir el método indicado, en razon á que la temperatura no es tan elevada que pueda disolverse el hierro en el sulfuro, y sí lo suficiente para que se combine con todo el exceso de azufre que pudiera existir en la costra de sulfuro que le rodea.

Se puede preparar tambien esta combinacion por la via húmeda precipitando una disolucion de una sal ferrosa por un sulfhidrato que produce un precipitado negro; el cual, cuando se le echa sobre un filtro y se le lava, principia á disolverse tan pronto como ha pasado la mayor parte del sulfhidrato puesto en exceso; en este caso el líquido toma un color verde, por corta que sea la cantidad de sulfuro que contenga. Si se vierte sulfhidrato amónico en este líquido, el precipitado no se disuelve, y en el caso en que se hallase disuelto cierta porcion de él, se depositaria calentando el líquido. Abandonando al aire el precipitado negro, estando todavia húmedo, adquiere pasadas algunas horas un color gris blanquecino; á causa de que el hierro se oxida y el color del azufre se manifiesta.

El sulfuro ferroso escasea en la naturaleza, y su presencia en las minas es peligrosa; porque por la influencia del aire húmedo se trasforma en sulfato ferroso, lo que contribuye á que se eleve por lo común la temperatura hasta el punto de ocasionar una inflamacion. En Inglaterra ha sucedido en las minas de carbon de piedra, que despues de una gran lluvia, se han inflamado grandes masas de carbon; por esto se tiene sumo cuidado en separar este sulfuro del carbon y ponerle aparte. En Kilkerran en Ayrshire hace unos setenta años que se encendió de este modo una capa de carbon de piedra. En Jonhston próximo á Paisley, se encendió tambien una gran capa de carbon mineral y se quemó con una violencia extraordinaria; una parte que tenia una estension de unas 233 varas estaba completamente encendida y la llama se elevaba á 38 varas sobre la abertura de la mina, pero se consiguió extinguir el fuego, llenando la mina con agua. El sulfuro ferroso se halla con mas frecuencia mezclado con el persulfuro de hierro, por ejemplo, en algunas de las piritas de este metal que se presentan en masas arriñonadas; las cuales tienen la propiedad de incharse con el trascurso del tiempo y formar una eflorescencia salina compuesta de

sulfato ferroso mezclado con sulfuro de hierro reducido á polvo mas ó menos fino. Algunas veces se encuentra esta combinacion cristalizada en el agua saturada de vitriolo de marte; en cuyo caso se forma por la influencia reductriz que ejercen las materias orgánicas en putrefaccion, pero es preciso que trascorra bastante tiempo para que se produzca y con frecuencia contiene una cantidad considerable de persulfuro de hierro. El azufre que no puede suministrar la sal para formar este grado superior de sulfuracion, procede de la descomposicion simultánea de otro sulfato cuya base se combina con el ácido carbónico. Asi es como comunmente se forma, segun las esperiencias de Bischoff, el sulfuro de hierro en los líquidos que tienen en disolucion carbonato ferroso, sulfato cálcico y una materia orgánica.

El sulfuro ferroso es sulfobase. Segun Berthier, se disuelve por medio de la fusion, en dos veces su peso de carbonato sódico, y resulta una masa que, despues de enfriada, es negra, cristalina y magnética. Seria interesante examinar la especie de cambio que experimentan los dos compuestos.

En el reino mineral se encuentra una combinacion de sulfuro ferroso y de sulfuro de cobre, que se conoce con el nombre de *cobre abigarrado* (*Buntkupfererz*), en la que el cobre se halla combinado con dos veces tanto azufre como el que contiene el hierro. Este sulfuro no tiene siempre la misma composicion; contiene mayor número de átomos de sub-sulfuro cúprico que de sulfuro ferroso.

El sulfuro ferroso está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Hierro	63,489	1
Azufre	36,511	1

Peso atómico, = 550,374; fórmula, = FeS ó Fe.

4.º Sulfuro férrico.

Se le puede preparar por la via húmeda vertiendo gota á gota una disolucion de sulfato férrico en la de un sulfhidrato: en este caso se forma un precipitado negro, que se descompone cuando se le deseca al aire. No se obtiene operando de un modo inverso, á

causa de que el óxido férrico se convierte en óxido ferroso y se precipita el azufre. Se prepara tambien este sulfuro por la via seca. esponiendo el óxido férrico, calentado á lo mas hasta $+100^{\circ}$, en una corriente de gas sulfido hídrico; en este caso se forma agua. La operacion marcha con suma lentitud, y se continúa hasta que deja de producirse agua. Si se eleva la temperatura, mientras se la ejecuta el hierro descompone el gas sulfido hídrico, se desprende gas hidrógeno y se obtiene persulfuro de hierro. Se prepara tambien esta combinacion haciendo pasar, á la temperatura ordinaria, una corriente de gas sulfido hídrico por el hidrato férrico artificial bien seco; la masa se calienta un poco, y se desprende agua. Cuando el hidrato está húmedo, la descomposicion es mucho mas rápida, y no se observa aumento de temperatura. En este caso es preciso desecar el sulfuro en el vacío, porque en contacto con el aire se convierte con prontitud en una mezcla de óxido férrico y azufre; pero despues que ha experimentado la desecacion no se altera á el aire. —Este sulfuro tiene un color gris algo amarillento; pero no es tan amarillo ni lustroso como la pirita comun. Cuando se le calienta suavementé en el vacío adquiere mas lustre y un color mas amarillo. No es atraible por el iman. Espuesto á el calor rojo naciente se descompone; abandona $\frac{2}{9}$ de su azufre, y se convierte en pirita magnética. Se disuelve en los ácidos sulfúrico y clorohídrico diluidos con desprendimiento de gas sulfido hídrico, y deja por residuo persulfuro de hierro que conserva la forma de los fragmentos que se han sometido á la esperiencia; el cual cuando está húmedo se halla tan dividido, que no opone la menor resistencia al estenderle con el dedo sobre la piel. Despues de lavado y desecado adquiere solidez y coherencia.

El sulfuro férrico es tambien sulfobase. El hierro se halla combinado con vez y media mas azufre que en el sulfuro anterior, y por lo tanto tiene una composicion análoga á la del óxido férrico. Está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Hierro	53,69	2
Azufre	46,31	3

Peso atómico, =1303,13; fórmula, = Fe^2S^3 ó $\text{Fe}^{\prime\prime}$. Cuando los dos elementos se oxidan ad maximun, resulta sulfato férrico.

La naturaleza nos presenta este sulfuro combinado con el sulfuro cuproso, constituyendo el mineral de cobre que mas abunda que se denomina *pirita de cobre*. El hierro se halla combinado en este compuesto con tres veces tanto azufre como el cobre; es decir,

que contiene 1 átomo de ambos sulfuros, $=\overset{2}{\text{Cu}}\overset{3}{\text{F}}$. Algunas veces se halla unido á mayor cantidad de sub-sulfuro cúprico, como se observa en la mina de Condorra, próximo á Camborne en Cornouilles; en cuyo caso se parece por su aspecto al buntkupfererz y su composicion es $=\overset{2}{\text{Cu}}\overset{3}{\text{F}}$.

5.º *Persulfuro de hierro.*

Si se mezcla el sulfuro de hierro preparado por la via seca con la mitad de su peso de azufre, se tritura bien la materia y se destila el azufre á una temperatura que no llegue hasta el rojo, el hierro se combina con una cantidad igual de azufre que la que contiene y forma un polvo voluminoso, de aspecto metálico, y de color amarillento oscuro, que no es atraible por el imán; es inatacable por los ácidos sulfúrico y clorohídrico. Segun Woehler se le obtiene cristalizado mezclando exactamente óxido férrico, sal amoniaco y azufre, y calentando la mezcla en una retorta de vidrio colocada en baño de arena, á la temperatura necesaria para que se volatilice la sal amoniaco. Cuando la masa se ha enfriado se la trata por el agua á fin de separar las partes mas ligeras por medio de la dilucion y suspension, en cuyo caso el persulfuro queda bajo la forma de pequeños octaédros de color amarillo de laton. Se obtiene tambien este sulfuro haciendo pasar una corriente de gas sulfido hidrico por el óxido ó hidrato férricos á un calor que debe pasar de $+100^\circ$ y no llegar al rojo cereza. Tan pronto como el gas actúa sobre el óxido se forma ácido sulfuroso y agua, y como el gas ácido sulfuroso descompone una porcion del gas sulfido hidrico, el agua que pasa tiene un aspecto lechoso debido á el azufre que arrastra. En esto consiste el que se forme primero uno de los grados inferiores de sulfuracion, el cual se combina despues á espensas del gas, con mas azufre, y da origen á un desprendimiento de hidrógeno. La operacion se halla terminada cuando la masa no aumenta de peso. Si se ejecuta esta esperiencia con cristales naturales de

carbonato ferroso, de óxido ferroso-férrico y de óxido ó de hidrato férricos, se descomponen sin perder su forma, y se obtiene el sulfuro de hierro bajo otra forma cristalina estraña, que tiene el brillo del cristal natural, y que conserva en parte los crúceros de las láminas cuando los cristales presentan hendiduras, sin que no obstante se hallen totalmente hendidos. Esto mismo se presenta tambien en la naturaleza, y se encuentran algunas veces combinaciones cristalinas que se han convertido en otras, pero sin variar de forma, á cuyo fenómeno se da el nombre de *epigenia*. Así es que se halla con frecuencia sulfuro de hierro que se ha tras-

formado en hidrato de óxido férrico, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{H}}$, el cual presenta la forma del sulfuro. Estos cristales son auríferos, y se presume que este cambio es producido por una accion electroquímica egercida por el oro, la que sin embargo es difícil de esplicar satisfactoriamente por lo que respecta á la sustraccion del azufre. Una cosa análoga se observa en el persulfuro de hierro preparado segun acabo de indicar; es decir, que si se interrumpe la operacion antes de que todo el sulfuro se haya convertido en persulfuro, de suerte que quede todavia una corta cantidad de un grado inferior de sulfuracion, y se espona el sulfuro al aire, especialmente cuando está húmedo, se cubre, en menos de cuarenta y ocho horas, de una vegetacion blanca formada de cristales de sulfato ferroso; la oxidacion continúa hasta tanto que todo el sulfuro que no estaba completamente saturado de azufre llega al grado mas elevado de sulfuracion. Esta accion rápida que solo se ejerce cuando la cantidad de persulfuro es considerable, parece ser el resultado de la grande relacion electronegativa que existe entre el persulfuro de hierro y el grado inferior de sulfuracion. La propiedad que tiene de eflorescerse la combinacion que existe en la naturaleza, depende sin duda alguna de una causa enteramente semejante.

El persulfuro de hierro es uno de los minerales que mas abundan, y constituye la *pirita comun*, la cual tiene un color amarillo de laton bajo y un lustre perfectamente metálico. Se la encuentra en masas compactas, pero lo mas comun es hallarla cristalizada en cubos y bajo diferentes formas derivadas de este; sin embargo algunas veces se presenta bajo formas que pertenecen á un sistema de cristalización enteramente distinto. Estas variedades, á las que

se denomina *pirita hidrica* (*Strahlkies*, *Speerkies*) son notables por su color agrisado ó amarillo verdoso; tienen la misma composicion que la pirita comun, de la que por consiguiente no son otra cosa que modificaciones isoméricas. El peso específico de la pirita es de 4,981, y es tan dura que da chispas con el eslabon: carece de propiedades magnéticas. Solo se disuelve en el ácido nítrico, en el agua régia y en el ácido sulfúrico concentrado é hirviendo. Calcinándola al aire se descompone y queda por residuo peróxido de hierro rojo. Cuando se la espone en vasos cerrados á el calor rojo se descompone tambien; una parte del azufre se volatiliza, ínterin que la otra produce con el hierro el sulfuro siguiente:

El persulfuro de hierro se compone de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Hierro	46,508.	1
Azufre	53,492.	2

Peso atómico, =752,149; fórmula, = FeS^2 ó $\overset{2}{\text{Fe}}$.

Por último la naturaleza nos ofrece tambien, aunque con menos frecuencia, otra especie de sulfuro de hierro, que tiene un color mas oscuro y testura cristalina; es atraible por el imán, y se le denomina por esta razon *pirita magnética*. Se ha creído por mucho tiempo que su composicion era idéntica á la del sulfuro ferroso, hasta que Stromeyer ha demostrado que cuando se le disuelve en los ácidos deja azufre, y que 100 partes de hierro se hallan combinadas con 68 de azufre. Ademas este químico observó que cuando se destila en una retorta el sulfuro de hierro ordinario á el calor rojo cereza, hasta que se desprenda todo el azufre, ó se funde el hierro con un exceso de azufre á una temperatura suficiente para desalojar este exceso, se obtiene siempre la misma combinacion de 100 partes de hierro y 68 de azufre. Si se comparan estos números con los que espresan la composicion de los otros sulfuros, se nota que no guardan con ellos las relaciones simples ordinarias. Pero si se calcula la composicion de este sulfuro, suponiendo que podria ser el resultado de la combinacion de dos sulfuros, se llega á una combinacion en la que el persulfuro de hierro se halla unido á una cantidad tal de sulfuro ferroso que contiene tres veces mas azufre que él. Por lo demas, se le puede considerar como compuesto de 1 átomo de persulfuro de hierro y

6 de sulfuro ferroso= $\overset{2}{\text{Fe}}\overset{2}{\text{Fe}}$, ó de 5 átomos de sulfuro ferroso unidos á 1 de sulfuro férrico,= $\overset{2}{\text{Fe}}\overset{3}{\text{Fe}}$.—Esta es la combinacion que se forma casi siempre cuando se prepara artificialmente el sulfuro de hierro.

Se puede obtener este sulfuro por diferentes métodos, y los quimicos le preparan con bastante frecuencia por medio del gas sulfido hidrico.

1.º Se mezcla íntimamente un poco de óxido férrico, por ejemplo, las batiduras reducidas á polvo fino, con azufre, y se calienta la materia en un vaso al abrigo del aire; se desprende gas ácido sulfuroso y queda sulfuro de hierro.

2.º Se calienta una barra de hierro en una forja hasta el punto de poderla soldar y de que arroje chispas; en este caso se la separa del fuego y se la frota con azufre sobre un vaso que contenga agua: el sulfuro de hierro fundido cae en el vaso y se enfria; despues se le separa del azufre fundido que ha caido al mismo tiempo con él.

3.º Se calienta una barra de hierro hasta el rojo blanco, y se introduce la estremidad enrojecida en un crisol, en el que se ha colocado azufre. El hierro se quema en el vapor de azufre que ocupa el crisol y el sulfuro formado cae al fondo. Cuando deja de formarse sulfuro se vuelve á calentar la barra y se añade azufre al crisol; se continúa de este modo hasta llenar el crisol de sulfuro. Por este método, debido á Gahn, se obtiene el sulfuro de hierro con mas facilidad y menos gastos. Como los crisoles de arcilla se gretean ordinariamente durante la operacion, es preferible egecutarla en una vasija de hierro colado.

4.º Se introducen virutas de hierro en un crisol de Hesse, se las calienta hasta el rojo intenso, y despues se añade azufre en cantidad suficiente. El hierro se inflama, y toda la masa entra en fusion. Pero el sulfuro preparado por este medio suele contener hierro libre; por cuya razon produce hidrógeno al disolverse.

Es probable que el persulfuro de hierro y el sulfuro ferroso se combinen ademas en otras proporciones que las que quedan indicadas.

Stromeyer ha analizado un sulfuro natural que contenia 44 por ciento de azufre; número que está conforme con una pro-

porcion tal que los dos sulfuros deben contener la misma cantidad de azufre.

Es de creer que cuando se precipita el hierro de sus disoluciones por el sulfuro de potasio, se le pueda obtener combinado con cantidades de azufre todavia mayores que las que constituyen la pirita ; pero estas combinaciones no han sido examinadas.

Es difícil decidir si la solucion del sulfuro de hierro en el hierro fundido tiene limites determinados ó no. Parece que estas sustancias se unen por la fusion en todas proporciones, del mismo modo que cuando un metal se alea con otro. La menor cantidad de azufre puesta en contacto con el hierro mas dúctil, á una temperatura elevada, le priva de su ductilidad y le hace quebradizo éni caliente. Tan pequeña es la cantidad de azufre que se necesita para hacer quebradizo el hierro, que con frecuencia no se puede descubrir sino por medio de la análisis química la mas exacta (1).

El hierro y el azufre reaccionan á la temperatura ordinaria de la atmósfera, cuando se hallan en contacto con el agua, y si la operacion se ejecuta en vasos cerrados se forma una mezcla de sulfuro de hierro y de sulfato ferroso. Al aire libre, estos dos cuerpos absorben oxígeno y pasan al estado de sulfato. 80,122 granos de azufre y 160,245 de limaduras de hierro colocados en una salvilla despues de haber formado con estas dos sustancias una papilla espesa, puesta debajo de una campana que contenga dos cuartillos de aire, absorben todo el oxígeno, y el nitrógeno queda en libertad. Este es el medio de que se sirvió Scheele para hacer sus primeros é interesantes ensayos acerca de la composicion del aire atmosférico. Si se forma una pasta espesa con limaduras de hierro, doble cantidad de azufre y agua, en cantidad de algunas libras, se calienta pasadas algunas horas, y llega hasta inflamarse. Si se opera sobre una cantidad mayor, tal como 54,336 á 108,673 libras

(1) Cuando se sumerge en agua el hierro quebradizo en caliente, que se ha calentado previamente hasta el rojo, los vapores que se forman huelen á gas sulfido hidrico. Si se vierte agua sobre las escorias de hierro crudo que contienen azufre, despiden tambien un olor fuerte á gas sulfido hidrico, lo que permite á los obreros reconocer este defecto.

se entierra y comprime un poco la tierra, la masa se enrojece y produce una explosion; por este medio se ha tratado de imitar los volcanes. Esta accion reciproca entre el azufre y el hierro depende de la afinidad que tienen para el oxígeno, y de la que tiene el ácido que se forma para el óxido ferroso que se produce simultáneamente. Por mucho tiempo se ha querido dar por medio de esta experiencia alguna explicacion acerca del origen de las erupciones volcánicas; pero los productos de los fuegos subterráneos prueban que proceden de otra causa (1). El sulfuro de hierro que se encuentra ordinariamente en el reino mineral no está sujeto á este cambio, porque contiene tanto azufre que si este pasase al estado de ácido, la cantidad de ácido sulfúrico sería doble de la que se necesitase para saturar el óxido ferroso producido; si estuviese dotado de la propiedad de descomponer el agua bajo la influencia de los ácidos y de disolverse en estos últimos, suministraría doble azufre que el que el hidrógeno puede absorber. Esta es la causa de que el persulfuro de hierro no sea atacado por los ácidos, á escepcion de ácido nítrico y el agua régia, ni por el aire ni por el agua. Parece que el azufre que en este caso quedaria en libertad, se opone á que se efectúe la combinacion.

6.º *Sulfido férrico.*

Este producto, del mismo que el ácido férrico, no se ha podido aislar hasta el presente; pero segun H. Rose se obtiene en combinacion con el sulfuro de potasio, cuando se hace llegar una corriente de gas sulfido hídrico á una disolucion alcalina de ferrato potásico: el gas es absorbido, y el líquido toma un color cada vez mas oscuro que termina por volverse negro. Diluyéndole en seguida en la cantidad necesaria de agua para que resulte trasparente, se obtie-

(1) No debo pasar en silencio la atrevida hipótesis de Davy, segun la cual, el interior de la tierra está quizá formado por combinaciones de los radicales de las tierras con el azufre, el hierro y otros metales, que cuando se hallan en contacto con el agua se oxidan á sus espensas, producen los terremotos y los volcanes; las cuales fundidas por el calor que resulta de la oxidacion, dan origen á la lava y demas productos volcánicos.

ne una solución diáfana de color verde oscuro de sulfoferrato potásico, que no se descompone cuando se la hierve ni cuando se la diluye. Por el contrario, cuando el líquido está concentrado, se descompone por la ebullición, se precipita sulfuro de hierro negro, y el sulfuro de potasio pasa á un grado mas elevado de sulfuración. La solución diluida toma un color pardo á una temperatura próxima á la que hierve, pero por el enfriamiento recobra su color verde. Se puede conservar por mucho tiempo sin que se altere, aun en vasos abiertos. El compuesto en cuestión se ha producido con frecuencia en algunas investigaciones analíticas (pero ha quedado desapercibido), cuando se precipitan las sales férricas por el sulfhidrato amónico, el cual conservándole por mucho tiempo ha pasado al estado de bisulfuro; el líquido despues de aclarado tiene un color verde oscuro y no se le puede privar del sulfido férrico sino por una digestión prolongada al aire libre.

Antes de terminar la historia de los sulfuros de hierro voy á decir algunas palabras acerca de una combinacion cuya composicion no nos es bien conocida. Si se funde una mezcla de óxido férrico rojo y azufre en una retorta de vidrio sin aumentar la temperatura hasta el rojo, mas si lo suficiente para que se volatilice el azufre en exceso, se desprende gas ácido sulfuroso, y queda un polvo oscuro de color de castaña. Este polvo es muy atraible por el imán, se enciende á un calor moderado, se quema como la yesca y se disuelve con lentitud en los ácidos, dando origen á una sal ferrosa, sin produccion de gas sulfido hídrico. Se forma tambien esta combinacion cuando se calienta la piritita amarilla, reducida á polvo grosero, en vasos imperfectamente tapados, de modo que se pueda desprender el azufre; la masa calcinada se combina con el oxígeno durante el enfriamiento, y queda con poca tendencia á disolverse en los ácidos, con desprendimiento de gas sulfido hídrico.

Fosfuro de hierro.

El hierro y el fósforo se combinan fácilmente cuando se funde una mezcla de ácido fosfórico de carbon en polvo y de limaduras de hierro, ó segun Woehler cuando se espone una mezcla de 4 partes de limaduras de hierro, 5 de huesos calcinados, $2 \frac{1}{4}$ de arena cuarzosa finamente pulverizada y 1 de carbon en polvo á una temperatura su-

ficiente para fundir el silicato cálcico que se produce. El fosfuro de hierro obtenido por este medio tiene un color mas blanco que el acero y una dureza extraordinaria; es muy quebradizo y susceptible de un bello pulimento. Como es mas fusible que el hierro colado no es raro el que cristalice en prismas por el enfriamiento; parece es susceptible de fundirse en todas proporciones con el hierro. Para obtenerle en un grado determinado de combinacion, se mezcla el fosfato ferroso con una cuarta parte de su peso de carbon en polvo. Se introduce la mezcla en un crisol y se la reduce á un fuego de forja (1). Resulta un boton metálico que tiene el color y el lustre del hierro. Es quebradizo y fácil de reducir á polvo; su fractura es granuda y de color un poco mas oscuro que el del acero. Carece de propiedades magnéticas; aun reducido á partículas muy ténues no es atraído por el imán. Este fosfuro es insoluble en los ácidos sulfúrico y clorohídrico, y solo lo hace con dificultad en el ácido nítrico concentrado y en el agua régia. Calentado al soplete se funde con facilidad, y retiene por mucho tiempo el fósforo, aun á el fuego de oxidacion. Está formado en 100 partes, de 77 de hierro y 23 de fósforo. El metal se halla combinado en este caso con la mitad de fósforo que seria necesario para formar con el óxido ferroso un fosfato neutro; ó lo que es lo mismo, contiene 4 átomos de hierro y 2 de fósforo, $=\text{Fe}^2 \text{P}$: por consecuencia el calor volatiliza exactamente durante su formacion la mitad del fósforo que existia en la sal. Seria de desear el que se investigase si se puede obtener un grado mas elevado de combinacion entre el hierro y el fósforo, haciendo pasar una corriente de gas hidrógeno por el fosfato ferroso neutro calentado hasta el rojo naciente. Segun H, Rose, se obtiene con mucha facilidad un fosfuro de hierro, calcinando la pirita pulverizada Fe^2 , en una atmósfera de gas fosfuro hidrico á una temperatura insuficiente para descomponerla. Se desprende gas sul-

(1) En esta operacion es preciso emplear un exceso de fosfato, porque si el carbon predominase desalojaria una parte del fósforo, y se obtendria una mezcla de hierro colado y de fosfuro de hierro: tratando esta mezcla por el ácido clorohídrico se disuelve el hierro colado y queda el fosfuro bajo la forma de un polvo metálico.

fido hídrico y queda un fosfuro de hierro, negro, pulverulento, enteramente insoluble en el ácido clorohídrico, pero soluble en el ácido nítrico y en el agua régia. Su composición puede espresarse por la fórmula Fe^3P^2 ó $\text{FeP} + \text{FeP}$.

Una pequeña porción de fosfuro de hierro que se halle disuelta en una gran cantidad de hierro disminuye, á la temperatura ordinaria, la tenacidad de este metal y le hace quebradizo en frio, aunque á el calor rojo sea tan dúctil como el hierro de buena calidad. Todos los minerales de hierro en que existe fosfato cálcico, y sobre todo fosfato de hierro, dan una fundición que contiene fósforo, de la que puede hacerse uso para la fabricación de objetos vaciados, pero es impropia para obtener el hierro en barras. Cuando se disuelve en los ácidos un hierro de esta naturaleza, quebradizo en frio, el fósforo pasa al estado de ácido fosfórico; si se satura e ácido libre que se halla en la disolución, ya sea por un álcali ó por el óxido ferroso, y se deja el líquido espuesto al aire por algun tiempo, se precipita un polvo blanco que es fosfato férrico. Bergman, que fué el primero que hizo esta observación, habiendo hallado que el polvo blanco podia ser reducido por el carbon á una masa metálica de color gris de acero, la consideró como un metal particular, al que dió el nombre de *siderum*; pero Klapproth hizo ver que este metal contenia hierro y fósforo, y Scheele probó que el polvo blanco es un fosfato férrico.

Carburo de hierro.

El hierro tiene mucha afinidad para el carbono; pero las diferentes proporciones en las cuales puede combinarse con él, no están bien determinadas. Antes se consideraba el grafito como un sobrecarburo de hierro. He dicho al hablar del carbono que aquella sustancia no es mas que carbono bajo una forma particular, que contiene accidentalmente hierro, pero que este metal jamas entra en su composición como un cuerpo esencial para su existencia. Se obtienen los grados mas elevados de carburación del hierro, sometiendo las sales de hierro constituidas por ácidos vegetales, á la destilación seca en vasos cerrados; en este caso solo queda despues de terminada la operación hierro combinado con carbono. Pero hasta el presente estas combinaciones no se han sometido á un exámen especial á

causa de que selas ha considerado como simples mezclas de carbono y óxido ferroso. Las únicas que han llamado la atención de los químicos son las que se forman cuando se descomponen por la destilación seca, á una temperatura elevada, los cianuros dobles anhidros de hierro y otro metal. Los cianuros dobles de los radicales de los álcalis y de las tierras alcalinas se descomponen á el calor rojo, de tal modo, que el nitrógeno del cianuro de hierro se desprende en estado de gas, deja el hierro combinado con el carbono del cianógeno y el cianuro alcalino queda intacto. Los cianuros dobles formados por los radicales de las tierras alcalinas se descomponen á una temperatura á que resiste el vidrio, pero los de los álcalis la exigen mucho mayor. Si se añade agua á la masa calcinada, se disuelve el cianuro alcalino y queda el carburo de hierro bajo la forma de un polvo negro. El mejor medio para obtener esta combinacion en estado de pureza consiste en destilar en una retorta el cianuro ferroso-amónico. Primero, y al mismo tiempo que el agua, pasa cianuro amónico y despues gas nitrógeno. Si al terminarse la operacion se enrojece el carburo de hierro que queda, se enciende y parece se quema por un instante como en el gas oxígeno. Si alguna parte del cianuro de hierro se sustrae de la descomposicion, se descompone durante esta elevacion rápida de temperatura y se desprende gas nitrógeno con violencia. Este fenómeno luminoso tiene la mayor analogía con el que se observa cuando se calienta el hidrato férrico; lo que es debido á que el carburo de hierro pasa de un estado isomérico á otro. El carburo de hierro obtenido por este medio se presenta bajo la forma de un polvo negro, que se inflama á una temperatura poco elevada y quema como la yesca, dejando por residuo un peso de óxido férrico igual al suyo. Su composicion es tal que si el hierro se trasformase en óxido ferroso y el carbono en ácido carbónico, este último absorberia cuatro veces tanto oxígeno como el primero; por consiguiente, contiene 1 átomo de hierro y 2 de carbono, $=\text{FeC}_2$. Calentando del mismo modo el azul de Prusia puro en aparatos destilatorios se obtiene agua, un poco de cianuro amónico, mucho carbonato amónico y queda en la retorta un carburo de hierro que produce un fenómeno de luz semejante al que acabamos de indicar. En este carburo, el carbono absorbe tres veces tanto oxígeno como el hierro: 100 partes, despues de haber experimentado la combustion, la que se efectúa con tanta facilidad

como en el caso anterior, dejan 108,28 partes de óxido ferroso rojo. Según esto contiene 2 átomos de hierro y 3 de carbono= Fe C^3 . No se conoce ningun método para obtener un carburo de hierro en el cual el carbono y el hierro se hallen unidos en las mismas proporciones que en el carbonato ferroso; es decir, que contenga 1 átomo de hierro para otro de carbono.

Debo recordar ahora que la acción que tiene lugar en este caso es igual á la que se observa con el cianuro argéntico cuando se le emplea para obtener el paracianuro argéntico, y añadiré que el hierro no retiene el nitrógeno, sino que este último se desprende al calor rojo y deja el carburo de hierro:

El hierro absorbe el carbono por medio de la fusión; esto es lo que se observa en los altos hornos. En la parte superior del alto horno, el mineral de hierro se reduce por el gas óxido carbónico al estado de hierro metálico, que se combina en seguida con el carbono de dos modos diferentes: 1.º por el contacto inmediato con el carbon enrojado á una temperatura elevada: 2.º porque el hierro, en las partes del alto horno en que la temperatura es más elevada, se apodera del carbono del gas óxido carbónico, que se transforma por esta causa en ácido carbónico. Según la Play y Laurent, cuando se cierra herméticamente la estremidad de un tubo de porcelana colocado en un horno conveniente, se introduce en seguida en el tubo un pedazo de mineral de hierro y otro de carbon, ambos colocados en vasos de porcelana separados, y se adapta por medio de un tapon de corcho á la estremidad abierta del tubo, otro de vidrio encorvado que vaya á parar al baño de mercurio; finalmente, cuando se encuentra la parte del tubo en que se hallan los dos vasos de porcelana espuesta por algunas horas á un calor rojo fuerte, se observa que el mineral se transforma por último en carburo de hierro. Hé aquí lo que sucede: el oxígeno del aire contenido en el tubo se combina con el carbono del carbon y pasa al estado de gas óxido carbónico, que á su vez se transforma á espensas del óxido férrico en gas ácido carbónico; este último absorbe de nuevo carbono del fragmento de carbon y pasa al estado de gas óxido carbónico. Se produce tambien gas óxido carbónico á espensas del oxígeno del óxido férrico: el volúmen del gas aumenta, y de cuando en cuando se desprende una burbuja de éste por el tubo de desprendimiento. Al principio solo se reduce el hierro, pero á medida que

progresa la reduccion, el gas óxido carbónico, segun queda indicado, se descompone por el hierro metálico, que quita á el gas la mitad de su carbono y le convierte en gas ácido carbónico que absorbe de nuevo el carbono; sucesion de fenómenos que dura hasta que el hierro se combina con una cantidad determinada de carbono, en cuyo caso cesa la accion.

El producto que se obtiene en estas circunstancias es una verdadera combinacion química de carbono y de hierro. Pero cuando se funde este compuesto en contacto con el carbon, absorbe algunas centésimas de su peso, del cual, la mayor parte cristaliza en escamas antes de que el hierro fundido llegue á solidificarse por el enfriamiento: estos cristales pueden llegar á ser muy gruesos cuando el enfriamiento se hace con lentitud; el compuesto químico de carbono y hierro se solidifica al rededor, y forma una masa maleable de color pardo y de fractura escamosa. Cuando el producto fundido del carbono en el carburo de hierro se vierte con prontitud en agua fria, se convierte inmediatamente en una masa blanca, dura y quebradiza, cuyos ángulos rayan el vidrio.

Hierro colado ó fundicion.

El *hierro colado ó fundicion* es un compuesto de hierro y carbono mas fusible que el hierro dulce; contiene una cantidad mayor ó menor de carbono que se deposita en forma de escamas. Existen tantas especies de fundicion como cuerpos estraños pueden hallarse en los minerales, pero en general solo se distinguen tres principales:

1.º *Fundicion negra.*

Es de color oscuro, un poco maleable é impresionable por el martillo, quebradiza, de fractura grueso-granosa, en la que se ven distintamente laminas de grafito que se encuentran mezcladas. Es mas fusible que las demas especies de fundicion, y cuando se enfria lentamente se reune grafito en la superficie. Es la que contiene mayor cantidad de carbono, y se obtiene algunas veces en los altos hornos cuando hay necesidad de emplear mucho carbon en proporcion del mineral.

2.º *Fundicion gris.*

Es muy resistente y tenaz, y se la puede torneear y taladrar; su fractura es granuda. Sirve para la fabricacion de varios objetos, y principalmente para fundir piezas de artillería; proviene de los minerales de buena calidad, cuando el alto horno marcha convenientemente. Si se emplea mucho carbon en proporcion del mineral, se aproxima algo por su naturaleza á la fundicion negra, y se la da la denominacion de *fundicion jaspeada*.

3.º *Fundicion blanca.*

Hay dos especies: una que procede de los minerales manganeíferos que han sido tratados en los altos hornos como de ordinario, y otra que se forma cuando se emplea una proporcion de mineral considerable respecto á la del carbon. Es de color blanco de plata, quebradiza, y tan dura que raya el vidrio: el martillo no la impresionan. Su fractura es cristalina y algunas veces ofrece superficies cristalizadas de bastante estension. Un cambio repentino de temperatura la hace tan quebradiza como el vidrio.

En estos últimos tiempos se ha principiado á fabricar diferentes objetos con la fundicion, tales como cuchillos, tijeras, clavos pequeños, etc., que por lo comun se hacen con hierro forjado ó con acero. Para confeccionar estos objetos, se ha descubierto un medio de disminuir la dureza de la fundicion, y privarla al mismo tiempo de su extraordinaria fragilidad. Esto es lo que se llama *ablandar* la fundicion, procedimiento que consiste en envolver la pieza fundida con una materia pulverulenta, tenerla espuesta en esta forma por mucho tiempo á el calor rojo, y dejarla enfriar sin separarla de la materia que la envuelve. En un principio se creyó que la fundicion se convertia en hierro maleable por la combustion del carbono. Este descubrimiento debido á Reaumur fué puesto en práctica por Lucas, quien ejecutó la operacion envolviendo el hierro colado con una mezcla de hematites en polvo y carbonato cálcico; pero la esperiencia ha demostrado que la naturaleza química del hierro no se cambia en esta operacion, y que se consigue el mismo resultado calentando la fundicion con arena ó carbon en polvo. El cambio que experimenta la fundicion en este caso es

igual al que se observa en el acero cuando se le recuece, y en el vidrio cuando se enfria con lentitud.

Si la fundicion permanece por mucho tiempo debajo del agua, se descompone; el ácido carbónico contenido en este liquido disuelve el hierro y queda una masa gris que se asemeja al grafito. Cuando se sacaron del agua, hace algun tiempo, los cañones de un navio que habia ido á fondo hacia cincuenta años, en las inmediaciones de Carlserona, se les halló hasta un tercio convertidos en una masa porosa de esta naturaleza; apenas hacia un cuarto de hora que se hallaban espuestos al aire cuando principiaron á calentarse de tal modo, que el agua que no se habia desprendido todavia se redujo á vapor y no se les pudo tocar. Posteriormente, Macculloch ha observado que el cuerpo análogo al grafito que se forma en iguales circunstancias ofrece tambien el mismo fenómeno, y que se calienta hasta el rojo y absorbe oxígeno. No se sabe de un modo exacto lo que pasa en este caso.

Debemos á Bergman las primeras noticias científicas acerca de la composicion del hierro colado. Observó que cuanto mas negra es la fundicion menos hidrógeno produce cuando se disuelve en los ácidos; de lo que concluyó que era hierro incompletamente reducido, y que ademas debia contener carbono, puesto que dejaba grafito por residuo. Posteriormente se dedujo de las esperiencias de Bergman, que la fundicion era un compuesto triple de hierro, de oxígeno y de carbono; y aunque los químicos antiguos quisieron probar que á la temperatura á que se reduce el hierro no podia existir una combinacion de esta especie, su opinion fué adoptada. Háse mirado como un hecho favorable á la existencia de este compuesto, la ebulicion que produce la fundicion al tiempo de afinarla, fenómeno que he atribuido á la oxidacion del carbono contenido en el hierro á espensas del oxígeno de las escorias mezcladas con el metal. Se obtiene menos gas hidrógeno cuando se disuelve la fundicion en los ácidos, que con el hierro dulce; porque por una parte, la fundicion contiene carbono que disminuye proporcionalmente la cantidad de hierro que debia disolverse, y por otra, el carbono de la fundicion se combina con el hidrógeno; de lo que resulta un aceite volátil que es arrastrado por el gas hidrógeno y se condensa en el agua del recipiente; así como tambien gas carburo de hidrógeno, en el cual el gas hidrógeno se halla reducido á

la mitad del volúmen que ocuparia en estado libre. He analizado con cuidado una fundicion manganesífera de Lekebergslag, y la he hallado compuesta en 100 partes, de 91,53 de hierro, 4,57 de manganeso y 3,9 de carbono (inclusos los indicios de silicio y de magnesio). Segun esto, no hubo ninguna pérdida que pudiera atribuirse á la presencia del oxígeno.

Ademas la fundicion contiene siempre un poco de silicio y algunas veces magnesio, cromo y fósforo. Cuando se la disuelve en el ácido clorohídrico ó sulfúrico diluidos, se desprende gas hidrógeno fétido; y si se hace pasar este gas al través de un frasco lleno de alcohol, este adquiere el mismo olor y se vuelve lechoso cuando se le diluye en agua; lo que es debido á la presencia de un aceite volátil que se forma por la union del carbono que contiene la fundicion, con una proporcion determinada del hidrógeno y oxígeno del agua, el cual se deposita en parte en la pared interior del tubo que conduce el gas; de modo que cuando se vierte agua en él, esta no le adhiere, asi como se observa con un vaso untado con grasa. Segun Schrötter, si se hace pasar este gas hidrógeno fétido por un frasco que contenga una capa de ácido sulfúrico concentrado, haciendo de modo que el tubo de desprendimiento toque con este último, absorbe este aceite y el gas se desprende sin ningun olor hasta tanto que el ácido se halla saturado de aceite: en este caso el ácido toma primero un color amarillo y despues rojo oscuro. Vertiendo este ácido saturado en una gran masa de agua fria, se observa que se separa poco á poco el aceite, el cual es verdoso y algo consistente. Tiene el olor del petroleo y parece que su composicion es igual á la de este; ó en otros términos, es una combinacion de carbono é hidrógeno sin oxígeno. El aceite que se obtiene por este último medio difiere sin embargo del que se precipita en el alcohol. En efecto, el ácido sulfúrico tiene la propiedad de disolver varios aceites volátiles sin descomponerlos; pero cuando se les precipita despues por medio del agua pasan á una modificacion isomérica enteramente diferente; por lo comun su punto de ebulicion es mas elevado. Cuando se disuelve la fundicion en el ácido sulfúrico diluido, queda una masa carbonosa que, recogida sobre un filtro, se asemeja á una grasa, y contiene cierta cantidad del aceite volátil fétido que acabo de indicar. Esta masa está formada de carbono y ácido silícico; y cuando el hierro contiene fósforo ó arsénico, se

halla en el residuo una parte de estos cuerpos combinada con el hierro. Es notable que el ácido clorohídrico produzca un residuo menos carbonoso y menos aceite; así que, en lugar de tener este residuo un color negro como el anterior, es gris y algunas veces blanco. Si se disuelve la fundición en el ácido nítrico ó en el agua régia, se desprende gas óxido nítrico y un poco de ácido carbónico, y se depositan unas laminitas cristalinas, de color negro con lustre metálico; estos cristales son grafito y se disuelven en nueva cantidad de ácido. La precipitación de estas laminitas nos prueba que mientras se solidifica el hierro colado, se separa una combinación cristalizada formada de carbono y hierro, la que se halla probablemente disuelta y repartida con uniformidad en toda la masa, en tanto que la temperatura de esta es elevada. Hirviendo estas laminitas con ácido clorohídrico concentrado, se disuelve el hierro con desprendimiento de gas hidrógeno y las laminitas se convierten en un polvo negro. Cuando se ha disuelto completamente el hierro, queda un polvo de color pardo oscuro algo soluble en el agua hirviendo, con la que forma una disolución de color pardo amarillento y de la que se precipita cuando se enfria. Es insoluble en los ácidos, pero se disuelve en los álcalis cáusticos, y forma con ellos un líquido opaco, de color pardo casi negro, del que se le puede precipitar por medio de los ácidos sin que experimente alteración. Si después que está seco se le enciende por un punto cualquiera, se quema como la yesca y da una ceniza rojiza. En una palabra; este polvo tiene todos los caracteres de la *materia extractiva* que se encuentra en la tierra vegetal, y que es una de las últimas sustancias en que se convierten los cuerpos orgánicos durante la putrefacción. El compuesto que nos ocupa contiene nitrógeno, si se ha hecho uso del agua régia para disolverle; tiene los caracteres de un ácido, como diré mas estensamente al tratar de la descomposición espontánea de las materias vegetales. Es notable que cuando la fundición contiene magnesio, apenas se le halla en la disolución, y casi todo él entra como parte constituyente de la materia vegetal artificial: calcinando esta y tratando las cenizas por un ácido se disuelve la magnesia. No hay la menor duda de que este cuerpo se forma, bien sea á espensas del carbono que contiene la fundición, del hidrógeno del agua y del oxígeno del ácido nítrico, ó bien apoderándose del magnesio y del silicio en las mismas proporciones

desconocidas en que estos cuerpos se hallan en la naturaleza orgánica. Si se vierte un álcali en la disolución del hierro colado, el líquido conserva su color amarillo, aun después de precipitarse todo el hierro, cuyo color proviene de cierta proporción de una materia semejante á la humina disuelta por el álcali.

En la fabricación del hierro, es á veces de la mayor importancia el conocer la composición de la fundición de que se hace uso. En el último tomo, en el artículo *Análisis*, diremos el modo de llegar á este resultado.

Acero.

El *acero* es un hierro que contiene menos carbono que la fundición; reúne á la ductilidad del hierro puro la dureza y fusibilidad de la fundición. Para preparar el acero se conocen diferentes métodos, que aunque todos tienen por objeto combinar el hierro purificado con cierta cantidad de carbono, suministran calidades diferentes de él. Si se sumerge por algunos instantes una barra de hierro en la fundición líquida, esta le cede carbono y la transforma en acero. Cuando se deja por algun tiempo el hierro colado en estado de fusión debajo de una capa de escorias, se quema cierta cantidad de carbono y se obtiene el *acero natural*; el cual es por lo comun de mala calidad, porque el método por el que se le prepara no se puede ejecutar con la exactitud necesaria. En seguida se le forja en barras estrechas y delgadas, se sueldan 12 ó 15 de estas, y se reduce después la masa á barras estrechas y cuadradas, á las que se da el nombre de *acero corroido*. Cuando se colocan alternativamente en grandes cajas bien enlodadas, barras de buen hierro, sobre todo de una especie que contenga manganeso y capas de carbon en polvo, y se les espone por espacio de algunos dias á un calor rojo blanco, el hierro absorbe el carbono sin entrar en fusión, y cuando se sacan las barras, se halla que se han convertido totalmente en acero. Por lo demas, se concibe que prolongando por mas ó menos tiempo la calcinación, se obtiene un acero muy duro ó muy blando, y que el tiempo que dura la operación y el grado de calor son de la mayor importancia. Se conoce este acero con el nombre de *acero de cementación*. Su superficie se halla con frecuencia cubierta de unas ampollas mas ó menos grandes, que parecen provenien de sustancias gaseosas que el hierro ha desalo-

jado del carbon al combinarse. En vez de cementar el hierro con el carbon en polvo, Mac-Intosh prepara esta especie de acero calentando el metal en una corriente lenta de gas carburo de hidrógeno análogo al que sirve para el alumbrado. Por este medio el hierro se convierte con mas prontitud en acero; y si se le continúa calentando despues de tapar la abertura por la que penetra el gas, el carbono se distribuye con mas uniformidad. En este caso el metal descompone el gas, se apodera de una parte de su carbono, y llegaria á convertirse completamente en fundicion, si se prolongase el contacto entre ambos cuerpos.

Quando se funde debajo de una capa de vidrio en polvo el acero de cementacion, que contiene siempre mas carbono en la parte exterior que en la interior, se obtiene el *acero fundido*, que es preferible al de cementacion, á causa de que presenta una masa mas homogénea, y por lo tanto es mas á propósito para la construccion de objetos que exigen un hermoso pulimento.

Aunque para la bondad del acero es preciso cierta cantidad de carbono, no basta sin embargo esta condicion para producir un acero de primera calidad; es necesario que contenga ademas manganeso, fósforo, y tal vez tambien arsénico. Hé aquí la razon porque todos los minerales de hierro manganesíferos dan un hierro mas á propósito para la fabricacion del acero, y tambien porque añadiendo carbon animal en ciertas proporciones (hecho conocido há mucho tiempo) al carbon vegetal que se emplea para la obtencion del acero, este es mejor que cuando solo se hace uso de este último. Habiendo analizado Vauquelin varias especies de acero de buena calidad, halló que contenian manganeso, fósforo, silicio y magnesio, si bien estos dos últimos cuerpos existian en muy corta cantidad. Ha poco tiempo que Faraday y Stodart han demostrado, que, añadiendo á el acero una cortísima porcion de rodio ó de plata, resulta de mejor calidad; observacion que es de suma importancia para la construccion de instrumentos cortantes: Berthier ha notado que el cromo llena el mismo objeto. El rodio escasea bastante para poderle aplicar á este uso; pero la plata es tanto mas ventajosa quanto que solo se necesita emplear $\frac{1}{500}$ del peso del acero, lo que no aumenta considerablemente su precio.

El acero tiene un color mas claro que el hierro, y su densidad es de 7,8 á 7,9. A el calor rojo no se le puede trabajar con el mar-

tillo con tanta facilidad como el hierro, y aun en este caso se necesita operar con mucha precaucion. Si contiene mucho carbono, se reduce á pedacitos cuando se le somete á la accion del martillo. Es mas frágil que el hierro, y su fractura no es desigual como la de este último; por el contrario, es unida, granuda y de color mas claro. Cuando se enfria de repente el acero calentado hasta el rojo, por ejemplo, sumergiéndole en agua fria, se endurece y se rompe cuando se le quiere doblar. No le impresionan la lima y raya el vidrio. Por medio de esta operacion, que se conoce con el nombre de *templadura*, la capa de óxido que le adhiere se desprende, y la superficie del acero queda limpia; el hierro, que por lo demas no aumenta de dureza cuando se le sujeta á el mismo tratamiento, no presenta este fenómeno. Si se calienta el acero templado y se le deja enfriar con lentitud, pierde su dureza en proporcion de la mayor ó menor temperatura á que ha estado espuesto. Asi es que por ejemplo, un cuchillo cuyo filo sea muy duro, se ablanda cuando se le introduce en un pan recién sacado del horno y se le deja despues enfriar. Para dar al acero la dureza que necesita, segun los diversos usos á que se le destina, se limpia y bruñe su superficie despues de templarle, en seguida se le calienta y se regula la dureza por los colores que toma. Estos colores provienen, hablando técnicamente, de que se forma una película de óxido que presenta los colores del arco iris. Por efecto de esta oxidacion, el acero toma primero un color amarillo pálido, pasa en seguida al amarillo dorado, atravesado de líneas purpúreas, despues al púrpura, al violado y por último al azul; cuando se eleva la temperatura hasta el rojo no se observa que cambie de colores y se forma en su superficie una costra gruesa de óxido negro. Estos colores son los que sirven de guia al operario, y conoce por ellos la época en que debe separar el acero del fuego para enfriarle en el agua ó en la grasa. Esta operacion se conoce con el nombre de *recocido*. El primer color amarillo conviene para los cinceles y otros instrumentos cortantes, que se destinan para trabajar el hierro; el amarillo dorado y cuando principia á aparecer el púrpura, para confeccionar los mismos instrumentos cortantes que sirven para trabajar los metales mas blandos; el púrpura para los cuchillos é instrumentos análogos, y finalmente el violado y el azul para los muelles de reloj, que solo por el recocido es como adquieren el grado de elas-

ticidad que deben tener. Como el acero templado no tiene la tenacidad que el hierro, se le forja ordinariamente con hierro dúctil, y algunas veces se acera la superficie de los objetos de hierro ya confectionados enrojeciéndolos un poco, despues de haberlos cubierto con lana ó rasuras de asta, y de haberlos frotado con una rodilla mojada, espolvoreándolos en seguida con cianuro ferroso-potásico bien pulverizado, y separándolos del fuego para temprarlos y pulimentarlos. Segun Gautier, es fácil trasformar en acero los objetos construidos con hierro; basta para esto cubrirles con virutas de hierro colado reducidas á polvo y enrojecerlos despues; segun dicho químico, el acero se forma en un tiempo mas corto y á una temperatura inferior que por el procedimiento ordinario.

En las Indias orientales se prepara un acero que nos viene de Bombay, que se conoce con el nombre de *wootz*; el cual tiene ciertas cualidades que le hacen preferible á cualquiera otro. Faraday ha hallado que el *wootz* contiene una corta cantidad de silicio y aluminio, y ha dado á conocer el modo de imitarle. Faraday y Stodart, han demostrado que cuando se pulveriza un hierro colado que contenga mucho carbono (el de que se sirvieron estos dos químicos habia sido fundido con nueva cantidad de carbon y contenia 5,64 por ciento de carbono), se le mezcla con alumina pura y se espone la materia por bastante tiempo á la temperatura necesaria para fundir el hierro, el aluminio se reduce y se obtiene un botoncito blanco, quebradizo, de fractura fino-granosa que da cuando se le disuelve 6,4 por ciento de alumina. En un ensayo fundieron 70 partes de acero cementado con 4 de esta aleacion, y en otro 6,7 partes de esta misma aleacion con 50 de acero. En ambos casos obtuvieron un régulo que se parecia bajo todos aspectos al *wootz*: cuando despues de forjar este acero se ataca su superficie con ácido sulfúrico diluido, presenta como unas venas claras y oscuras; esto es lo que se llama *damasquinar*; porque antiguamente las hojas asi preparadas se fabricaban principalmente en Damasco. La fusion no destruye el damasquinado, en razon á que vuelve á aparecer por la accion del martillo. Faraday atribuye esto á que se forman en el acero indiano unos cristales que se estienden por medio del martillo, sin que sus contornos se confundan con la masa que les rodea, los cuales aparecen despues por la accion del ácido sulfúrico diluido. Sin embargo Barent ha tratado de probar

que la presencia del aluminio no es de absoluta necesidad en el acero damasquinado, y ha obtenido, con 100 partes de hierro en barras y 2 de polvos de imprenta calcinados, un buen acero fundido, que despues de forjado se damasquinaba por la accion del ácido. Fundiendo 100 partes de fundicion gris con un óxido que se habia preparado calcinando 100 partes de virutas de la misma fundicion, dieron un acero semejante. Hace bastante tiempo que se imita en Europa el acero damasquinado, y se ha creido que los dibujos que se observaban eran debidos al hierro y al acero forjados juntamente. Para esto se retuercen barras de hierro dúctil y acero, se las forja y con ellas se construyen despues los sables, cuchillos, etc. Cuando se vierte un ácido en la superficie de este acero, los puntos en que solo existe hierro puro se vuelven blancos, al paso que los de acero aparecen negros, á causa del carbono que queda á descubierto; la superficie de los objetos asi preparados se cubre de unas estrías negras y ondulosas, á causa de que en esta operacion el hierro puro y el acero se colocan uno á continuacion del otro, formando dichas estrías ondulosas. Cuanto mayor es el número de fragmentos que se han reunido y mas se les ha estendido, tanto mas finas y juntas se hallan las ondulaciones, y viceversa.

El inglés Mushet ha investigado determinar las proporciones de carbono que entran en estos diferentes carburos de hierro; y segun sus esperiencias, el acero fundido dúctil contiene 0,012 partes de carbono; el acero fundido ordinario, 0,01; el acero duro 0,011; el acero quebradizo, 0,02; la fundicion blanca, 0,04; la fundicion jaspeada, 0,05, y la fundicion negra, 0,067. Bromeis halló en el hierro en barras, de 0,318 á 0,66 por ciento de carbono; en las diferentes especies de acero, de 0,496 á 1,70 por ciento, y en el hierro colado, de 2,55 á 3,82 por ciento.

Boruro de hierro.

Segun parece, el boro se une con dificultad al hierro, al menos en cantidad notable. G. Descotils y L. Gmelin, pretenden que cuando se funde una mezcla compuesta de hierro, de ácido bórico y de carbon, el hierro se combina con el boro, toma un color mas blanco y conserva su ductilidad; pero Arfvedson no ha podido obtener este boruro tratando el borato férrico al fuego de forja, por

el carbon en polvo. Habiendo enrojecido el borato férrico en una corriente de gas hidrógeno, la sal se trasformó en una masa metálica blanca, que se disolvia en los ácidos con desprendimiento de gas hidrógeno y produccion de ácido bórico y óxido ferroso; pero hirviéndola con agua se convirtió en ácido bórico y hierro metálico. Sin embargo, Lassaigue asegura haber obtenido el boruro de hierro operando en circunstancias análogas. Precipitó el sulfato férrico neutro por una disolucion de borax, comprimió el precipitado á fin de privarle del líquido, formó con él un cilindro, le desecó y le espuso á un calor rojo blanco en una corriente de gas hidrógeno. Este boruro tenia un color blanco argentino, y su fractura presentaba el mismo color y lustre que la plata; los ácidos sulfúrico y clorohídrico le disolvian con mucha dificultad, porque el boro puesto á descubierto se oponia á su accion. Pero Lassaigue no ha tratado este boruro por el agua hirviendo como Arfvedson lo hizo con el que él obtuvo. Segun Lassaigue, este cuerpo está compuesto de 77,40 partes de hierro y de 22,57 de boro; pero estas proporciones no guardan ninguna relacion con las cantidades respectivas de hierro y de boro que existen en el borato férrico precipitado y reducido.

Siliciuro de hierro.

El hierro se combina fácilmente con el *silicio*, cuando se funde el ácido silícico con limaduras de hierro y polvo de carbon. El compuesto que resulta es quebradizo ó dúctil, segun la cantidad de carbono que contiene. El silicio parece que no disminuye la ductilidad del hierro, y el compuesto no se altera en contacto con el aire cuando la cantidad del primero no escede de cinco á seis por ciento. He tenido á mi disposicion un siliciuro de hierro que daba diez y nueve por ciento de ácido silícico, despues de disolverle en el ácido clorohídrico; era muy blando y se le podia reducir en frio á láminas muy delgadas.

Aleaciones de hierro.

El hierro se une á la mayor parte de los metales. Se combina por medio del carbon con el *potasio* y el *sodio*, en cuyo caso es mucho mas fusible que el hierro puro, especialmente

cuando se halla en contacto con el aire. La aleación se descompone por el aire y el agua.

Segun Stromeier, se obtiene fácilmente una combinación de hierro y de *glucinio*, cuando se funde una mezcla de glucina, de limaduras de hierro y de carbon en polvo.

Operando de un modo análogo no he podido obtener una aleación bien determinada de hierro y de *calcio*, en tanto que haciendo uso del *magnesio*, obtuve un producto que presentaba algunas de las propiedades que caracterizan á una combinación.

Ya hemos visto por lo que antecede que el hierro se combina con el *aluminio*.

El hierro se une fácilmente al *selenio* cuando se hacen pasar los vapores de este cuerpo por el hierro calentado hasta el rojo; este último metal se inflama y continúa enrojecido mientras tanto que absorbe selenio. El seleniuro de hierro así obtenido tiene un color gris oscuro algo amarillento y lustre metálico. Es duro, quebradizo y de fractura granuda. Calentado al soplete, se desprende selenio, se funde pasado algun tiempo y forma un glóbulo negro de fractura vítrea. El seleniuro de hierro se disuelve en el ácido clorohídrico con desprendimiento de gas selenido hídrico. Si se le reduce á polvo, se le mezcla con selenio y se calienta el todo hasta que se volatilice el exceso de este último cuerpo, resulta un seleniuro de hierro que contiene mayor cantidad de selenio, que es insoluble en el ácido clorohídrico, y deja desprender selenio cuando se le espone á un calor fuerte.

Todavía no se ha examinado de un modo exacto la combinación que forma el hierro con el *teluro*. Se obtiene fácilmente reduciendo á un calor suave el telurito férrico en una atmósfera de gas hidrógeno. Se disuelve en el ácido clorohídrico con desprendimiento de gas telurido hídrico, y si la sal contiene un exceso de ácido teluroso queda un residuo de teluró.

Cuando se funde el hierro con el *arsénico* se combinan y producen una aleación quebradiza; si se ha puesto cierta cantidad de este último metal, el hierro pierde su propiedad magnética. Fundiendo en una retorta 100 partes de limaduras de hierro con 200 de arsénico, retienen sin fundirse 136 de este último.

La naturaleza nos ofrece un arseniuro de hierro blanco, cristalino y quebradizo, que está compuesto de 1 átomo de hierro y

2 de arsénico, = FeAs . Se explota en Reichenstein, en Silesia, en donde se le usa para preparar gran parte del ácido arsenioso que se halla en el comercio. Además abunda también en el reino mineral una combinación de sulfuro y de arseniuro de hierro, que se conoce con el nombre de *pirita arsenical* ó de *misspickel*. Tiene un color blanco, lustre metálico y se presenta ordinariamente cristalizada en prismas ó en octaedros prolongados. El azufre y el arsénico contienen igual cantidad de hierro; así es que si se les transformase en ácidos, producirían cada uno por separado una sal neutra con el óxido ferroso que pudiera formar todo el hierro. Por consiguiente contiene 1 átomo de los dos principios constituyentes, del mismo modo que las combinaciones análogas que forman el níquel y el cobalto. Puede representarse su composición por la fórmula $\text{FeS}^2 + \text{FeAs}$. Si se calienta el misspickel en vasos destilatorios á un calor rojo, se obtiene primero un poco de sulfuro de arsénico, después arsénico metálico, y por último queda sulfuro ferroso exento de arsénico.

El hierro se une al *romo*; se encuentra con frecuencia este metal en el hierro procedente de los minerales cromíferos, pero se puede separar mucha parte de él durante la afinación. Berthier ha ensayado alear el cromo con el acero por medio de la fusión. Mezcló con este objeto diez partes de hierro cromado con seis de batiduras de hierro y diez de vidrio exento de metal, fundió la mezcla en un crisol brascado á el calor que se emplea ordinariamente en los ensayos de las minerales de hierro y obtuvo siete partes de cromuro de hierro, bajo la forma de un botón. Combinó después esta aleación con el acero, en tales proporciones, que este cuerpo contenía de uno á uno y medio por ciento de cromo. Este acero parecía tener excelentes cualidades, y cuando se pulimentaba su superficie y se le trataba por el ácido sulfúrico diluido, se damasquinaba del mismo modo que el acero indiano. Berthier opina que este acero sería muy útil para la fabricación de hojas de sable é instrumentos cortantes.

El hierro se combina fácilmente con el *molibdeno*. La aleación que resulta empleando igual cantidad de ambos metales es fusible al soplete, dura, quebradiza, de fractura granuda y de color gris azulado. Una parte de hierro y dos de molibdeno forman una alea-

cion de color gris claro, infusible al soplete, atraible por el imán, ágría y de fractura fino-granosa.

El hierro se combina tambien con el *tungsteno*. La aleacion tiene un color pardo claro, es dura, áspera al tacto, quebradiza y de testura compacta.

Se puede combinar el hierro con el *antimonio*, pero si se opera en vasos abiertos este último metal se volatiliza; la combinacion es de color blanco, dura, frágil y tiene una densidad menor que el peso especifico medio de los dos metales. Segun parece, el antimonio contribuye mas que ningun otro metal á privar al hierro de sus propiedades magnéticas.

El hierro se une fácilmente al *tántalo*, cuando se funde el ácido tantálico con limaduras de hierro, en un crisol de carbon, la aleacion es tan dura que raya el vidrio. Carece de ductilidad, se rompe muy dificilmente y da un polvo de color pardo oscuro. Se disuelve en los ácidos y queda un residuo pulverulento de tántalo metálico.

El hierro parece no es susceptible de combinarse con el *titano*. En los varios ensayos que han hecho Faraday y Stodar para reducir el titanato férrico por medio del carbon en polvo, no han hallado el menor indicio de titano en el régulo fundido. Vauquelin y Hecht han obtenido una masa infusible, de color gris claro, salpicada de puntos metálicos amarillos, que han considerado como una combinacion de hierro y titano.

El hierro dúctil, la fundicion y el acero se combinan fácilmente con el *oro*. La aleacion formada de 11 partes de oro y 1 de hierro es de color amarillo agrisado casi blanco, muy dúctil, y tiene un peso especifico de 16,885; es decir, inferior á la densidad media de ambos metales. Segun los cálculos de Hatchett, 1,000 partes en volúmen, dan 1014,7 despues que han experimentado la fusion. Una aleacion compuesta de tres partes de hierro y una de oro, tiene el color de la plata y es atraida por el imán. Los obgetos delicados de acero se pueden forjar con el oro.

El hierro y el acero se unen fácilmente al *platino* por medio de la fusion. Empleando partes iguales de estos dos metales, se forma, segun Faraday y Stodart, una aleacion susceptible de un hermoso pulimento, que no se empaña al aire. Este compuesto tiene un color que le hace muy á propósito para la construccion de espejos

metálicos. Su peso específico es de 9,862. Cuatro partes y media de platino y una de acero dan una aleacion dúctil, de una densidad de 15,88. Ocho partes del primero y una del segundo producen tambien un compuesto dúctil que aparece damasquinado cuando se le pulimenta. Añadiendo al acero, por cada cien partes, una y media de platino, segun parece, se mejora la calidad del primero. Las aleaciones de platino y acero no se alteran al aire. El hierro y el platino se pueden forjar juntamente. Faraday y Stodart han reunido por este medio alambres de ambos metales y han obtenido un hermoso damasquinado, tratando despues la masa metálica del mismo modo que el acero.

El hierro y el acero se unen al *rodio* y al *iridio*. Faraday y Stodart han hallado que fundiendo el acero fundido con uno ó dos por ciento de rodio, resulta aquel mucho mas duro que el mejor wootz, y conserva su tenacidad. Por lo tanto parece que esta combinacion es el mejor acero de que se puede hacer uso para la fabricacion de instrumentos cortantes.

El hierro y el acero se combinan fácilmente con la *plata*, cuando se funde una mezcla de ambos metales; pero se separan al tiempo de solidificarse, y por una especie de licuacion, los glóbulos de plata salen á la superficie de la masa metálica. Cuando se bate esta aleacion con el martillo y se la sumerge despues en ácido sulfúrico diluido, se observa que no es otra cosa que un tejido de hilos de acero y de plata colocados unos al lado de otros, los cuales presentan un aspecto particular. Aun cuando la cantidad de plata no esceda de $\frac{1}{400}$ del peso del hierro, se nota que este no se halla combinado con la plata. La masa se oxida prontamente al aire, lo que depende segun parece de una accion eléctrica entre los dos metales que se hallan separados. Si se mezcla el acero fundido con $\frac{1}{500}$ de su peso de plata y se funde la materia, se obtiene una verdadera combinacion, en la que es imposible descubrir el menor indicio de plata libre, aun con el mejor lente. El acero que resulta por este último medio escede en mucho al mejor acero fundido y wootz, y es tan bueno como el acero que contiene rodio. Faraday y Stodart han ensayado combinar el acero con la plata, cubriendo el primer metal con hojas de plata y cementándole despues; pero esta se fundió en la superficie del acero sin penetrar en él.

El hierro y el *mercurio* no se unen directamente: añadiendo un

metal extraño se favorece la combinacion. Si se introduce un pedazo de hierro bien limpio en la amalgama de potasio, la superficie del hierro permanece unida fuertemente al mercurio mientras existe potasio, pero cuando se la sumerge en agua, que disuelve el metal alcalino, el mercurio se separa y la superficie del hierro vuelve á aparecer tan limpia como en un principio. Se obtiene una amalgama de hierro y estaño, hirviendo el hierro estañado en mercurio, hasta que el primero haya perdido su cohesion y la masa presente un todo homogéneo. Esta amalgama es de color blanco argentino, tenaz, casi dúctil y atraible por el imán. Hay otro método para obtener una amalgama de hierro, que consiste en triturar primero en seco y despues con agua, una mezcla de limaduras de hierro, alumbre y mercurio. Se ha prescrito tambien preparar una amalgama con partes iguales de zinc y de mercurio, triturlarla con la mitad de su peso de limaduras de hierro puro, y añadir á la mezcla, pasado algun tiempo, cloruro férrico á fin de separar el zinc; se continúa triturando la masa por bastante tiempo con nuevas cantidades de cloruro y despues se la coloca en un crisol, se la cubre con sebo y se la calienta hasta tanto que la materia grasa se haya convertido en carbon. La amalgama es tan dura como el antimonio y tiene una fractura granuda; no se oxida cuando se la espone al aire, y no ejerce accion alguna sobre el imán.

Segun Mushet, el hierro y el *cobre* se combinan en todas proporciones siempre que el primer metal se halle exento de carbono. El cobre no se une á la fundicion; cuando se añade carbon á una aleacion fundida de hierro y cobre, el hierro se combina con el carbono y forma la fundicion, en tanto que el cobre se separa. Partes iguales de hierro y cobre dan una aleacion muy compacta, que tiene un color rojo mas oscuro que el del cobre; si predomina el hierro, la aleacion no es tan roja y es mas blanda. Fundiendo 95 partes de acero con 5 de cobre se obtiene una mezcla que se parece al acero fundido. 90 partes de acero y 10 de cobre dan una masa cuya fractura no es tan radiada y presenta puntos visibles de cobre. La masa que se obtiene con 20 por ciento de cobre, presenta tambien una testura homogénea, pero cuando se la lima ofrece un tinte cobrizo. Empleando un tercio de cobre, se separan ambos cuerpos: se obtiene un régulo de cobre dúctil cubierto por una capa de acero cuprífero. Se dice que con solo una moneda de cobre que se eche en

un alto horno, es suficiente para que el hierro colado procedente de una operacion resulte de mala calidad. Esta combinacion es magnética aun cuando solo contenga un décimo de hierro. Segun Levasseur, el hierro que contiene cobre es mas tenaz que cualquier otro, y no se vuelve quebradizo sino entre el rojo pardo y el rojo oscuro; se le puede forjar fácilmente á una temperatura superior é inferior á la indicada.

El *bismuto* se combina con bastante dificultad con el hierro; basta una cantidad muy pequeña de este último metal para hacerle magnético.

Cuando se funde una mezcla de hierro y *estaño* se obtiene, segun Bergman, dos capas distintas, que cada una de ellas constituye una aleacion particular: una de estas aleaciones se compone de 1 parte de hierro y 21 de estaño; es dúctil, un poco mas dura que el estaño, y de un color algo mas oscuro que el de este; al paso que la otra, formada de 2 partes de hierro y 1 de estaño, es un poco dúctil y tan dura que no se la puede rayar con la navaja. Lassaigue ha descrito una aleacion cristalizada compuesta de estaño y hierro, que se forma cuando se destila en retortas de hierro la amalgama de los espejos, con objeto de separar el mercurio del estaño. Se produce en el fondo de la retorta y se deposita en medio del estaño, el cual se puede separar decantándole cuando se halla undido; no obstante la aleacion queda cubierta de estaño; pero se la priva fácilmente de él, hirviéndola con ácido clorohídrico, en el cual es poco soluble, y por medio del ácido nítrico que no le ataca. Esta aleacion produce cristales que tienen de 2,584 á 4,134 líneas de longitud, y de 0,129 á 0,258 de línea de latitud, que se asemejan al acero bruñido por el color y el lustre. Su peso específico es de 8,373 á $+18^{\circ}$; son quebradizos y no se funden sino á un calor rojo blanco intenso. Echando esta aleacion reducida á polvo en la llama de una bujía, se quema con produccion de chispas muy vivas. Estos cristales son insolubles en el agua régia, y contienen 57,9 partes de hierro y 42,1 de estaño; proporciones que corresponden exactamente á la fórmula Sn Fe^3 .

La chapa de hierro cubierta con estaño es lo que se conoce con el nombre de *hoja de lata*, y sirve para una infinidad de usos. Para estañar las planchas de hierro colado se las sumerge en ácidos sulfúrico diluido, que disuelve la película de óxido; en seguida se la

frota con arena y se las introduce primero en sebo derretido y despues en estaño que debe estar fundido debajo de una capa de sebo. Toda la masa de hierro se penetra entonces de estaño, de modo que cuando se sacan las planchas despues de algun tiempo, se hallan perfectamente impregnadas. Queda en la superficie del hierro una ligera capa de estaño; y cuanto mas puro es el estaño de que se ha hecho uso, tanto mas lisa resulta la superficie del estaño. En Inglaterra emplean con este objeto el estaño llamado *grain-tin* (véase pág. 197), pero en otros paises usan el estaño en salmones, que produce un estañado muy desigual y sin lustre, de suerte que para que la superficie de la hoja de lata se presente unida, es preciso batirla con un martillo pulimentado. Hace algun tiempo que un francés llamado Alard descubrió un método para que aparezca cristalina la superficie de la hoja de lata; á la hoja de lata asi preparada, dió el nombre de *moaré metálico*. Para obtener este moaré, se calienta la hoja de lata hasta que se funda el estaño en la superficie; despues se la enfria vertiendo agua sobre uno de sus lados. El estaño forma en este caso al solidificarse, ramificaciones cristalinas semejantes á las que se ven en invierno en las vidrieras de nuestros balcones; pero esta cristalización no es inmediatamente visible, á causa de que se halla cubierta de la película de metal que se ha solidificado primero. Quanto mas rápido es el enfriamiento, mas pequeñas son las ramificaciones cristalinas; de suerte que depende en un todo de la voluntad del operador el obtenerlas mayores ó menores, aumentando ó disminuyendo la temperatura del agua que emplee para enfriar la hoja de lata. Si se calienta la hoja de lata lo suficiente en un punto para que el estaño se funda, se forma, partiendo de este punto á la periferia, una estrella cristalina que tiene dicho punto por centro. Por medio de un soldador calentado en estaño fundido, se pueden hacer letras y figuras que aparezcan visibles en el lado opuesto. Para esto, se cubre con una capa resinosa el lado sobre que se quiere hacer figuras, letras, etc.; es preciso que el soldador esté bastante caliente para que funda el estaño en los puntos por donde se le lleva. Para poner la cristalización á descubierto, se da al lado opuesto con una mezcla de ácido clorohídrico y de ácido nítrico que no deben estar muy concentrados, pues de lo contrario se disolveria el estañado. Cuando los cristales aparecen bastante lustrosos, se sumerge la hoja de lata en

agua pura, y se la da varias veces con un poco de disolucion de potasa cáustica, á fin de disolver la pelicula de óxido estánnico que el agua precipita con frecuencia del ácido; despues se la enjuaga con agua pura; para conservar el brillo de estos cristales, es preciso cubrir la hoja de lata con un barniz trasparente. En esta operacion, el ácido solo disuelve en un principio la capa no cristalina, porque las partes que han cristalizado rápidamente y de un modo irregular, se disuelven con mas prontitud por todos los disolventes que las que han cristalizado con regularidad. Todos los ácidos susceptibles de disolver el estaño ponen á descubierto estas cristalizaciones, cuando se sumerge en ellos la hoja de lata; mas es preciso que estén muy diluidos; sin embargo, el método que acabo de indicar es el que da resultados mas seguros. Segun los ensayos de Wagenmann, el estaño tiene una tendencia particular á cristalizar cuando existe en él $\frac{1}{500}$ de plata ó $\frac{1}{200}$ de cobre. Resulta de lo que he dicho respecto á la diferencia que existe entre la hoja de lata inglesa y la de otros paises, que la primera es únicamente á propósito para preparar un hermoso moaré; esto es lo que ha demostrado la esperiencia.

El hierro y el *plomo* se unen con dificultad. Si se funde una mezcla de ambos metales, se obtiene, segun las esperiencias de Guyton, dos capas separadas; la superior consiste en hierro que contiene un poco de plomo, y la inferior en plomo que contiene un poco de hierro. Se puede cubrir el hierro con una capa delgada de plomo del mismo modo que con el estaño; lo que ofrece bastantes ventajas en química (*Véase* Cloruro de zinc amoniacal en el tomo VI).

No se puede alear el hierro con el *zinc* porque este metal se volatiliza antes de que el primero entre en fusion. Pero segun Malouin la chapa de hierro se puede impregnar y cubrir de zinc, cuando se la tiene por algun tiempo en un vaso lleno de zinc fundido. Segun los esperimentos de Hollunder, se obtiene una masa metálica blanca y quebradiza, esponiendo al calor rojo por algun tiempo una mezcla de fundicion triturada y de zinc en un vaso herméticamente tapado.—En estos últimos años se ha principiado en Francia á cubrir el hierro con zinc por un medio análogo al de que se hace uso para el estañado. Al hierro cubierto de zinc se le da el nombre de *hierro galvanizado*. La capa de zinc impide que el hierro forme óxido; se cubre tambien con él la chapa de hierro, los clavos, etc. Háse no-

tado que el hierro cubierto con zinc, adquiere la propiedad magnética y la conserva sin haber estado espuesto á la influencia de ningun imán verdadero.

El hierro se une fácilmente al *nikel*. Esta aleacion se encuentra en los aerolitos, en los cuales el hierro contiene desde 3 á 10 por ciento de *nikel* (1). El hierro meteórico que Pallas ha descubierto en Siberia parece contiene las mismas proporciones de *nikel*. Cuando se trata por el ácido nítrico á un calor suave una aleacion de esta naturaleza de hierro y *nikel*, se observan en la superficie figuras cristalinas; y si se la pavona despues de pulimentada aparecen dibujos amarillos que ofrecen por lo comun un aspecto sumamente bello. Estas combinaciones se pueden imitar por el arte. Son dúctiles, pero cuando el *nikel* constituye próximamente un décimo principian á perder la ductilidad; se oxidan con mas dificultad que el hierro. Por el contrario si se funde el *nikel* con acero se obtiene, segun Faraday y Stodart, una aleacion que tiene mucha tendencia á cubrirse de orin.

El hierro se combina por medio de la fusion con el *cobalto*. La aleacion es dura y magnética. Se ignora la influencia que ejerce este metal en la ductilidad del hierro, segun la proporcion en que entra.

El hierro es un metal casi indispensable, por su utilidad, para los diferentes trabajos y para las artes. Los usos del hierro en estado metálico son bien conocidos de todos. En estado de óxido y de sal tiene tambien diferentes aplicaciones económicas y técnicas, y en las artes sirve para teñir, pintar, etc. En medicina se usa con suceso, tanto exterior como interiormente, como un poderoso astringente y tónico; el hidrato y las sales férricas son mas eficaces que el óxido y las sales ferrosas, como la esperiencia lo ha demostrado de un modo general. Las preparaciones de hierro, por sus propiedades tónicas y escitantes, son perjudiciales á todos aquellos que se

(1) En general la cantidad de *nikel* es mayor que la que resulta de las análisis, porque para separar el óxido níquelico del óxido férrico se hace uso del amoniaco; y este álcali, como ya he dicho en el artículo *Nikel*, deja por disolver una cantidad considerable de óxido níquelico que se halla combinado con el óxido férrico.

hallan afectados de enfermedades crónicas, cuya causa es la inflamacion de un órgano cualquiera con supuracion habitual ó sin ella; tal como en los primeros períodos de la tisis pulmonal, en ciertas especies de hemorroides, etc. Pero la esperiencia ha demostrado que estas propiedades nocivas del óxido férrico, se corrigen por la adición de una dosis moderada de un álcali, sin que su propiedad tónica se disminuya de un modo notable.

18.º DEL MANGANESO.

(*Manganium*).

Este metal existe en cantidad considerable en un gran número de minerales, entre los cuales, el de que nos servimos para extraer el oxígeno, es uno de los mas ricos: se le ha encontrado tambien en algunas materias orgánicas. Fourcroy y Vauquelin le hallaron en los huesos, y se le encuentra con frecuencia en las cenizas de las plantas.

El mineral que ordinariamente se designa con el nombre de *manganesa* se conoce há mucho tiempo, pero su composicion fué ignorada hasta los tiempos de Scheele. Este químico le describió en las Transacciones de la Academia de ciencias de Stokolmo en el año de 1774, como una tierra particular, que haciendo uso del lenguaje de aquella época, se combinaba en diferentes proporciones con el combustible. J. G. Gahn demostró despues que se podia reducir esta tierra y obtener un metal al que dió el nombre de *magnesium*; porque en latin se daba á la manganesa el nombre de *magnesia nigra*. Despues se temió que este nombre se confundiese con el de *magnesia* y se le denominó *magnesium*, en francés *manganèse* y en español *manganeso*. Los químicos alemanes le llaman *manganium*; la palabra *magnesium*, se asemeja bastante á la de *magnesium*, nombre del radical metálico de la *magnesia*.

El manganeso es uno de los metales que retienen el oxígeno con mas fuerza. Segun Gahn se le puede reducir por medio del carbon en un crisol brascado y enlodado. Exige para reducirse un calor muy intenso y continuado, sostenido, por una hora ú hora y media, por la corriente de un fuelle. Es uno de los metales mas re-

fractarios, de manera que es muy difícil el poderle obtener bajo la forma de un botón algún tanto grueso. John indica para su obtención el procedimiento siguiente: Se calcina el carbonato manganeso en un vaso bien tapado, se mezcla el óxido manganeso que resulta con un poco de aceite, y se calcina la masa en un crisol tapado para que pueda transformarse el aceite en carbono. Se repite este tratamiento varias veces, se tritura la masa carbonosa y se forma una pasta dura con un poco de aceite: se introduce esta pasta en un crisol brascado, y el espacio que queda vacío se llena con polvo de carbon. Hecho esto, se calienta el crisol por espacio de media hora para desecar la masa y descomponer el aceite; después se le enloda y espone por espacio de hora y media á el calor mas fuerte que el crisol puede soportar. Se obtiene en este caso un botón de manganeso fundido, que se halla distante de ser puro, pues contiene carbono y silicio procedente de la ceniza del carbon. John recomienda volverle á fundir con borax en un crisol de carbon, operacion durante la cual se oxida muy poco; por cuyo medio resulta mas fusible, adquiere mas lustre y queda tan privado de carbono que cuando se le disuelve por medio de los ácidos apenas deja polvo negro, mas es posible que el carbono se halle remplazado por una pequeña cantidad de boro.

El manganeso tiene ún color argentino que tira á gris, semejante al de la fundicion dura. En el aire húmedo, ó cuando se le toca con las manos mojadas, despidе un olor desagradable, semejante al que exhala la fundicion cuando se la disuelve en el ácido sulfúrico diluido, del que quedan las manos impregnadas por mucho tiempo. Es poco lustroso y ofrece una fractura fino-granosa; por la fusion con el borax, como ya queda dicho, adquiere mas lustre y testura cristalina. Es menos duro que la fundicion, quebradizo y se le puede limar; por la trituracion se reduce á un polvo de color gris de hierro, con lustre metálico. Su calórico específico, segun Regnault es, $=0,14411$. Su peso específico se representa por $8,013$.

Háse colocado el manganeso entre los metales magnéticos; pero la cuestion respecto á saber si pertenece á ellos está por decidir, en razon á que la débil propiedad magnética que se nota en él se atribuye á cierta porcion de hierro que contiene. Sin embargo, el manganeso tiene grande analogía por lo que respecta á las demas propiedades con los metales magnéticos, nikel, cobalto y hierro;

y no sería extraño el que se aproximase también bajo este respecto. Pouillet ha investigado demostrar que el manganeso puede adquirir y conservar la polaridad magnética desde -20 grados, y aun menos, hasta $+21^{\circ}$; la que pierde á cualquiera temperatura superior á esta última. Faraday no ha podido confirmar este hecho.

El manganeso se aproxima mucho por sus propiedades á los radicales de los álcalis, tanto por su afinidad poderosa para el oxígeno, como por la naturaleza de sus óxidos. Según esto, es en cierto modo el metal intermedio entre los radicales de los álcalis y los metales propiamente dichos. Se oxida, tanto al aire libre como debajo del agua, por cuya razón es tan difícil de conservar como el potasio y el sodio. Espuesto al aire se empaña, toma un color amarillento ó violado y se convierte con rapidez en un polvo negro. En contacto con el agua desprende gas hidrógeno; en el alcohol se altera con lentitud, pero termina por reducirse á polvo. Se le puede conservar en el mercurio, mas parece que este metal le disuelve en parte; además, como sobrenada en este metal es preciso tenerle en un vaso invertido. Sin embargo, lo mejor es conservarle en petróleo ó introducirle en un tubo de vidrio que se suelda á la lámpara por sus dos estremidades, todo lo mas próximo posible al metal. Black recomienda cubrirle con un barniz resinoso é incoloro.

Su átomo se espresa por Mn, y pesa 345,877, y el átomo doble 691,774. Debo llamar la atención en este lugar acerca de la poca diferencia que se halla entre los pesos atómicos del níquel, del cobalto y del manganeso, y la grande analogía que existe en ellos bajo otros respectos.—Séame permitido además citar otros metales semejantes por sus propiedades químicas y próximamente iguales en peso atómico; tales como el oro, el osmio, el platino y el iridio, cuyos pesos atómicos se hallan comprendidos entre 1233,5 y 1244,5. Lo mismo puede decirse respecto á la plata, mercurio y plomo por una parte, y del antimonio, telurio, paladio y rodio por otra. Esta igualdad de pesos atómicos, acompañada de las propiedades químicas, debe tener una causa natural.

ÓXIDOS DE MANGANESO.

Conocemos cinco grados de oxidación del manganeso, de los cuales dos son óxidos básicos, el tercero sobreóxido y los dos últimos ácidos.

1.º *Oxido manganoso.*

Es el que sirve principalmente de base á las sales de manganeso. Para obtenerle se principia por preparar el cloruro manganoso por medio del sobreóxido mangánico, siguiendo el método de Faraday. Con este objeto se reduce á polvo fino el sobreóxido natural puro (1) despues de haberle calcinado fuertemente; se le mezcla con sal amoniaco en polvo, y se calienta la materia con lentitud hasta el rojo oscuro. El óxido mangánico se reduce por el hidrógeno del amoniaco, y el manganeso que resulta forma cloruro manganoso con el cloro de la sal amoniaco. Si el óxido mangánico se halla algo en exceso, el cloro no se combina con ninguna otra base; despues de enfiada la masa se disuelve el cloruro en agua. Se evapora la disolucion hasta sequedad, se mezcla de nuevo la sal con un poco de sal amoniaco y se la funde en un crisol bien taapado. Cuando se ha enfiado la masa salina fundida se la mezcla con un poco de sal amoniaco y con un peso igual al suyo de carbonato sódico anhidro, y se funde la mezcla al calor rojo, al abrigo del aire. La adicion de la sal amoniaco tiene por objeto reducir la porcion de óxido que hubiera podido formarse al principio de la operacion por el contacto del aire. Cuando se lixivia la masa salina fundida con agua, queda óxido manganoso de color gris verdoso, que se puede lavar y desecar sin que se sobreoxide. Este método es debido á Liebig y Woehler.

Se puede obtener tambien el óxido manganoso, calcinando ligeramente el carbonato ó el oxalato manganoso en una atmósfera de gas hidrógeno hasta que no se forme agua, y dejando enfriar en seguida el óxido manganoso en la misma atmósfera. El óxido obtenido por este medio tiene un color verdoso agrisado mas ó menos oscuro. A la temperatura ordinaria absorbe el oxigeno del aire y concluye por tomar un color pardo en toda su masa, lo que le dis-

(1) Para mayor seguridad, es preciso no hacer jamás uso del sobreóxido hasta despues de haberle tratado por una pequeña cantidad de ácido nítrico, á fin de despojarle de la cal y de la barita que pudiera contener: ó bien precipitar estas tierras de la disolucion del cloruro manganoso por medio del ácido oxálico.

tingue del óxido obtenido por medio de la fusion con un álcali. La causa de que se oxide con tanta facilidad, quizá es debida á su poca cohesion; porque si se le reduce por medio del gas hidrógeno en un vaso de porcelana á un fuego de forja, se obtiene segun Despretz, un óxido manganoso fundido de un hermoso color verde, que no se sobreoxida á la temperatura ordinaria.

Quando se espone al aire el óxido manganoso, reducido á una temperatura baja por medio del gas hidrógeno, antes de enfriarse, se inflama y quema, y deja un polvo de color pardo oscuro, del que me ocuparé mas adelante. Si se vierte una disolucion de potasa cáustica en otra de óxido manganoso, se obtiene un precipitado blanco que es *hidrato manganoso*; el cual absorbe inmediatamente el oxígeno del aire y se vuelve de color pardo; echándole en un filtro y lavándole, termina por transformarse en un polvo pardo negruzco, que es hidrato mangánico. El óxido manganoso tiene la propiedad, del mismo modo que la magnesia y el óxido ferroso, de no precipitarse completamente por el amoniaco y de llevar tras si el ácido silícico cuando se le precipita de una disolucion que le contiene; hé aquí la razon por qué en la análisis de los minerales manganosiferos, se obtiene siempre con el manganeso mucho ácido silícico que no se separa, sino cuando se disuelve el precipitado en el ácido clorohídrico y evapora la disolucion hasta sequedad.

Las sales que forma el óxido manganoso con los ácidos son incoloras ó de color de rosa bajo. Atribúyese este último color á la presencia de los grados superiores de oxidacion; sin embargo, esto no es lo que sucede en el caso actual, si bien los óxidos mas oxigenados pueden alguna vez colorear las sales mangánicas. Este color rojo no desaparece por el gas sulfido hídrico, y pertenece segun se cree, á una combinacion isomérica, que hasta ahora no se ha examinado suficientemente.

El óxido manganoso está compuesto de:

En cien partes.

En átomos.

Manganeso : : : : 77,57
 Oxígeno : : : : 22,43

1
 1

Peso atómico, = 445,887; fórmula, = MnO ó Mn.

2.º *Oxido mangánico.*

Se obtiene este óxido descomponiendo el nitrato manganoso por una ligera calcinación: es negro ó pardo oscuro, cuando se precipita de un líquido en que se halla suspendido. Se le encuentra, aunque rara vez, cristalizado en el reino mineral; los mineralogistas alemanes le dan el nombre de *braunit*.—Este óxido tiene poca afinidad para los ácidos, pero se disuelve en algunos sin descomponerse, tal como en el ácido clorohídrico frío y por una suave digestion en el ácido sulfúrico; las disoluciones tienen un color oscuro. A una temperatura mas elevada le hacen pasar al estado de óxido manganoso. Se une á el agua y produce un polvo de color pardo hepático, que cuando se aglomera es casi negro. Se obtiene cuando se oxida el óxido manganoso al aire: el hidrato mangánico se encuentra en el reino mineral, unas veces cristalizado en agujitas radiadas ó en octaedros, ótras en fragmentos brillantes, duros como el pedernal, ó en masas poco consistentes en forma de coliflor; finalmente en masas de aspecto térreo. El hidrato cristalizado se asemeja tanto al sobreóxido de manganeso, que los mineralogistas les han confundido hasta que Arfvedson, examinando una hermosísima manganesa cristalizada, procedente de las minas de Undenas, en Westgothia, halló que contenia óxido mangánico hidratado, pero no sobreóxido de manganeso. Los mineralogistas le han dado el nombre de *manganita*. Como el hidrato mangánico no puede reemplazar el sobreóxido sino en un pequeño número de casos, conviene conocer un medio para poder distinguir ambos minerales; el mas seguro es reducir el mineral á polvo: el sobreóxido permanece negro, en tanto que el hidrato puro se vuelve de color pardo hepático claro. La naturaleza nos ofrece con frecuencia una mezcla de estos dos óxidos. Se conoce que el hidrato contiene sobreóxido de manganeso, en que su polvo tiene el color mas oscuro; ademas, cuando se calienta este último en un tubo de vidrio, se deduce, si contiene hidrato, por la cantidad de agua que dá. El hidrato mangánico está formado de 1 átomo de óxido y otro de agua, $=\ddot{M}nH=89,81$, de óxido mangánico, y 10,19 de agua. El borax y el fosfato amónico-sódico disuelven al soplete el óxido mangánico; el vidrio que resulta tiene un color rojo ó violado, segun

la mayor ó menor cantidad de óxido que contiene, cuyo color conserva mientras permanece espuesto á la llama exterior. Por el contrario se descolora en la llama interior, porque el óxido mangánico pasa al estado de óxido manganesoso; pero puede volver á tomar su color calentándole por mucho tiempo en la llama exterior, en la que recobra el oxígeno que habia perdido.

El óxido mangánico está compuesto de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Manganeso	69,75	2
Oxígeno	30,25	3

Peso atómico, = 991,774; fórmula = Mn^2O^3 ó Mn .

Los dos óxidos precedentes, del mismo modo que los de hierro, se unen entre sí, y resulta una combinación á que he dado el nombre de *óxido manganesoso-mangánico*, que se forma siempre que se espone á una temperatura elevada cualquiera de los óxidos de manganeso. Este óxido doble tiene un color pardo hepático, y es muy difícil de distinguir á la simple vista, por su aspecto, del hidrato mangánico reducido á polvo. Se encuentra en el reino mineral, y los mineralogistas le denominan *hausmannita*. Por lo común se le obtiene, bien sea calentando el hidrato mangánico hasta el rojo blanco, en cuya operación abandona primero agua y después oxígeno, ó bien esponiendo el carbonato manganesoso á el calor rojo en vasos abiertos. Obtiénese tambien, bien sea esponiendo á la acción del aire el óxido manganesoso preparado por medio de la reducción con el gas hidrógeno, ó el mismo manganeso metálico, que les trasforma insensiblemente en un polvo pardo. Cuando se vierte ácido clorohídrico sobre el manganeso metálico, que por este medio se ha esfoliado y oxidado, en un principio se desprende cloro y después gas hidrógeno. Este fenómeno que á primera vista parece paradójal es debido á que las particulas del manganeso mas ricas en carbono y en silicio, en vez de oxidarse al aire, se separan bajo la forma de laminitas brillantes, se mezclan con las que han esperimentado la oxidacion y no se disuelven completamente hasta que el cloro ha cesado de desprenderse.

Quando se trata el óxido manganesoso-mangánico por un ácido diluido, especialmente por el nítrico, se trasforma en óxido manganesoso que se disuelve, y, como veremos mas adelante, en hidrato de

sobreóxido que queda. Los químicos han creído por mucho tiempo que el óxido manganeso-mangánico era óxido mangánico, y que el hidrato mangánico era sobreóxido de manganeso preparado por la vía húmeda, hasta que Arfvedson hizo ver que es un compuesto de los óxidos mangánico y manganeso, en tal proporción, que en el primero existe tres veces mas oxígeno que en el último. Contiene 27,25 de oxígeno por ciento; es decir, que está constituido por 69 partes de óxido mangánico y 31 de óxido manganeso, ó bien de 1 átomo de óxido manganeso y otro de óxido mangánico, $=\text{Mn}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}\text{Mn}$.

3.º. Sobreóxido de manganeso.

Se conoce en el comercio con el nombre de *manganesa*; los mineralogistas modernos le llaman *prohúsita*. Tal como se encuentra en la naturaleza tiene un color gris de acero y lustre metálico; unas veces se halla formando cristales bien determinados, y otras en masas cristalinas radiadas. Algunas se le encuentra en estado de pureza; pero lo más común es hallarle mezclado con otros minerales, por ejemplo, el espato fluor, el sulfato bórico, los hidratos férrico y mangánico, etc. En este caso, cuando se le calienta da una cantidad considerable de agua; pero cuanto mas puro es el sobreóxido, menor es la porción de agua que suministra por la calcinación (1). El sobreóxido mangánico se puede obtener artificialmente cuando se mezcla el óxido manganeso-mangánico con el clorato potásico; se calienta la mezcla hasta que se funde y se

(1) En la preparación del oxígeno se obtiene casi siempre cierta cantidad de gas nitrógeno que se desprende antes que el oxígeno; el cual es arrastrado por el agua. Algunos químicos creen que esto no se observa sino cuando la calcinación se ejecuta en vasos de gres, pero apesar de haberme servido siempre de vasos de hierro, he obtenido constantemente gas nitrógeno; algunas veces he recogido un agua ácida y aun el gas nitrógeno que se producía; exhalaba sensiblemente un olor a gas óxido nítrico. Se ignora en qué forma existe este nitrógeno en el mineral. Black dice que el manganeso que se oxida en una atmósfera limitada deja desprender menos nitrógeno que el que contenía el aire; de lo que resultaría que este metal absorbería también el nitrógeno. Si esta observación es exacta, la absorción de que se trata, se refiere probablemente a la formación de una corta cantidad de ácido nítrico;

la tiene por algun tiempo á esta temperatura; por este medio, el óxido se sobreoxida á espensas de la sal. Despues de haber lavado bien la masa con agua queda el sobreóxido. Si la temperatura ha sido demasiado elevada, suele suceder que la sal se descompone repentinamente, y solo se obtiene óxido mangánico. El sobreóxido mangánico ofrece, bajo el punto de vista electroquímico, una propiedad muy notable, que es la de conducir la electricidad y de cargarse en alto grado de electricidad negativa cuando se le pone en contacto con otros metales; y como el manganeso es uno de los que se cargan mas fuertemente de electricidad positiva cuando se les pone en contacto con otros metales menos combustibles, su sobreóxido no cede nada á la plata ni al oro respecto á la propiedad de adquirir la electricidad inversa (1). Todos los sobreóxidos tienen probablemente las mismas propiedades eléctricas; esto nos manifiesta cómo el oxígeno cambia las relaciones eléctricas primitivas.

El sobreóxido de manganeso se descompone al calor rojo naciente en gas oxígeno, que se desprende, y en óxido mangánico que queda. Però cuando se aumenta la temperatura se transforma en óxido manganeso-mangánico con produccion de nueva porcion de oxígeno. Operando en vasos tapados es difícil llevar la descomposicion hasta este punto, á causa de que la masa se halla constantemente rodeada de una atmósfera de gas oxígeno. Por el contrario, en vasos abiertos es suficiente una temperatura mucho mas débil para que la trasformacion sea completa.

El sobreóxido de manganeso se descompone por los ácidos con produccion de gas oxígeno; cuando se opera en frio se transforma en

porque se hallaria en contradiccion con todo lo que sabemos hasta el presente de los demas metales, el suponer que pueden combinarse con el nitrógeno, como tal gas. Pudiérase admitir, segun esto, que en muchos minerales de manganeso se halla formada una corta cantidad de subnitrato, que se descompone por la calcinacion, y se desprende gas nitrógeno. Tal vez, al modo que el óxido férrico, el óxido mangánico contenga amoniaco, cuyo hidrógeno se oxide á espensas del sobreóxido, y el nitrógeno se desprenda en estado de gas.

(1) Sin embargo los discos de manganeso son poco á propósito para las pilas eléctricas, porque son porosos, y la humedad que contienen los redondeles de carton les penetra.

óxido mangánico, pero por medio del calor abandona mas oxígeno y pasa al estado de óxido manganoso, que se une á los ácidos para formar sales manganosas. Si se añaden sustancias vegetales ó animales, tales como el azúcar, los ácidos tártrico ú oxálico, á la mezcla de sobreóxido de manganoso y de un ácido, estas sustancias se destruyen por el oxígeno del sobreóxido que pasa al estado de óxido manganoso sin desprendimiento de oxígeno.

Berthier ha hecho ver que cuando se digiere óxido manganoso-mangánico en ácido nítrico concentrado, se disuelve el óxido manganoso y queda un polvo negro que es hidrato de sobreóxido. Este hidrato está formado en 100 partes, de 95,5 de sobreóxido y 4,5 de agua, en la cual el oxígeno es $\frac{1}{8}$ del contenido en el sobreóxido, =

$\ddot{\text{Mn}}^4\ddot{\text{H}}$. Cuando se evapora el bromato manganoso, se precipita, segun Rammelsberg, un polvo negro que contiene 93,58 por ciento de

sobreóxido mangánico y 6,42 de agua, = $\ddot{\text{Mn}}^3\ddot{\text{H}}$. Segun Winckelblech, se obtiene otro hidrato de sobreóxido mangánico precipitando una sal manganosa por una mezcla de hidrato y clorito potásicos. Está compuesto en 100 partes, de 90,66 de sobreóxido y de 9,34 de agua,

= $\ddot{\text{Mn}}^2\ddot{\text{H}}$. Berthier ha obtenido otro hidrato de sobreóxido desliendo en agua el carbonato manganoso, esponiendo la mezcla á una corriente de cloro y lavando cuidadosamente el polvo negro que se produce. Segun Mitscherlich, se forma el mismo hidrato cuando se descomponen los manganatos y sobremanganatos por medio del agua ó de los ácidos; el hidrato se separa bajo la forma de un polvo negro pardusco, que despues de lavado y desecado, constituye una masa casi negra y coherente. Segun la análisis de este químico, contiene en 100 partes 82,92 de sobreóxido y 17,08 de

agua, = $\ddot{\text{Mn}}\ddot{\text{H}}$.

El sobreóxido mangánico tiene bastante uso en química; sirve para preparar el gas cloro, el oxígeno, y muchos cloruros, especialmente el clorito cálcico; en las fábricas de vidrio se emplea para quitar al vidrio el color que le pudiera comunicar el hierro; mezclado con el agua, la preserva de la putrefaccion en los viajes marítimos. Para estas operaciones técnicas es sumamente útil saber determinar qué cantidad de oxígeno puede suministrar una especie

cualquiera de sobreóxido mangánico, puesto que el uso que se hace de él para la obtención del cloro estriba evidentemente en la proporción de oxígeno que puede dar. Se conocen varios medios para conseguir este objeto, de los cuales me ocuparé en el último tomo, en el artículo *Análisis*.

El sobreóxido mangánico está compuesto de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Manganeso	63,36	1
Oxígeno	36,64	2

Peso atómico, = 545,887; fórmula, = MnO^2 ó Mn. Cuando se transforma en óxido mangánico pierde la cuarta parte de su oxígeno; la tercera cuando se reduce á óxido manganoso-mangánico y la mitad cuando se convierte en óxido manganoso.

Antes de terminar la historia del último de los óxidos que se componen de 1 átomo de radical y de 2 de oxígeno, debo decir algunas palabras acerca de los diferentes modos como se les puede considerar. Hemos visto que los óxidos análogos de nitrógeno de cromo, de antimonio y de bismuto, pueden fraccionarse en un óxido superior y en otro inferior, tanto por medio de las bases como por los ácidos; de esto hemos deducido que no eran otra cosa que combinaciones de estos últimos. La conclusión parece es tanto mas exacta, cuanto que en algunas de estas combinaciones los óxidos superiores é inferiores son susceptibles de unirse en varias proporciones. El azufre, el selenio, el carbono, el telurio, el titanio, el platino, el iridio, el paladio, el plomo y el estaño forman tambien este mismo grado de combinación (1 átomo de radical para 2 de oxígeno), pero estas combinaciones se unen á los ácidos y las bases sin descomponerse. Segun esto, es evidente que existen dos clases de combinaciones que tienen esta misma fórmula: la una comprende los compuestos formados en la apariencia de 1 átomo de radical y 2 de oxígeno, pero en realidad de un número mayor de átomos elementales, y la otra los que se hallan verdaderamente compuestos de 1 átomo de radical y 2 de oxígeno. Ahora bien, se desea saber á qué clases de estas pertenece el sobreóxido mangánico; en razon á

que se le puede representar por $\overset{\cdot\cdot}{Mn} + \overset{\cdot\cdot}{Mn}$ y por Mn. Esta cuestion

es fácil de resolver. Los álcalis no descomponen el hidrato en ácido y en óxido mangánico, y los ácidos no le atacan sino cuando por medio de una temperatura elevada espulsan el oxígeno y le convierten en óxido manganeso.

4.º ÁCIDOS DEL MANGANESO.

Há tiempo que se conoce un compuesto que se forma cuando se funde el óxido mangánico en un vaso abierto y á un calor suave, con nitro ó con potasa cáustica. Este compuesto ha recibido el nombre de *camaleon mineral*, porque sucede con frecuencia que su disolución, sin causa aparente, cambia su color verde en violado, este en rojo y termina por aparecer incolora. Muchos químicos se han ocupado en examinar el camaleon mineral, y sin embargo, no han obtenido resultados satisfactorios, hasta que por último Chevillot y Edwards reconocieron en 1818 su verdadera naturaleza y demostraron que este compuesto contiene un ácido particular. Dichos químicos han observado que no se puede obtener el camaleon calentando en vasos cerrados los óxidos de manganeso con la potasa cáustica; pero si se les espone al aire, absorben oxígeno y producen este compuesto. Si se ha puesto un exceso de álcali, se obtiene una masa fundida de un hermoso color verde de prado, el cual es tan intenso, que es suficiente la menor cantidad de óxido mangánico para colorear el álcali. Se ha sacado partido de esta propiedad del óxido mangánico, para descubrir su presencia en los minerales; para esto se coloca el cuerpo que se trata de ensayar sobre una lámina de platino, se le mezcla con un poco de carbonato potásico ó sódico y se le calienta al soplete hasta que se funda el álcali; si la materia sometida á la esperiencia contiene óxido mangánico, aparece de color verde después del enfriamiento. Si cuando se prepara el camaleon se pone un exceso de óxido mangánico, la masa que resulta es negra en vez de verde, y forma con el agua una disolución de color purpúreo oscuro, que produce unos cristales de color de púrpura cuando se la evapora.

Después de Chevillot y Edwards, Forchhammer y Fromherz han hecho un estudio especial de estas combinaciones, y han aumentado los conocimientos que ya teníamos respecto á ellas; pero Mitscherlich es quien ha puesto fuera de duda la existencia ya entrevis-

ta de estos dos ácidos de manganeso, y determinado su composición.

a. Acido mangánico.

Se produce este ácido cuando se calcina el sobreóxido de manganeso con el hidrato ó el nitrato de potasa, de sosa ó de barita; en esta operacion el sobreóxido se descompone en ácido y en óxido mangánico. Por la presencia del aire ó del ácido nítrico se forma una cantidad mayor de ácido mangánico, porque estas sustancias ceden oxígeno á la masa; se trata esta despues por el agua para disolver el manganato alcalino, cuya disolucion tiene un color verde oscuro, y queda una mezcla insoluble de hidrato de óxido y de hidrato de sobreóxido mangánicos. Evaporando la solucion verde en el vacio sobre el ácido sulfúrico, se obtienen unos cristales del mismo color, formados de ácido mangánico y de potasa. Hasta el presente no se ha podido aislar el ácido mangánico. Segun las esperiencias de Mitscherlich, los manganatos son isomorfos con los sulfatos y cromatos, y el manganeso se halla combinado en el ácido mangánico con tres veces tanto oxígeno como en el óxido manganeso.

El ácido mangánico está compuesto de :

<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
------------------------	-------------------

Manganeso	53,552.		1	
------------------------	---------	--	---	--

Oxígeno	46,448.		3	
----------------------	---------	--	---	--

Peso atómico, =645,887; fórmula, = MnO^3 ó Mn . Su capacidad de saturacion es un tercio del oxígeno que contiene =15,482.

b. Acido permangánico.

(*Acido hipermangánico*).

Este ácido se obtiene en combinacion con la potasa esponiendo á una temperatura bastante elevada a una mezcla de sobreóxido mangánico y de hidrato potásico, bien sea en contacto con el aire ó con nitro. Hay otro método mas reciente dado por Woebler que consiste en calentar hasta el rojo sombra 5 partes de hidrato potásico con $3\frac{1}{2}$ de clorato de la misma base y 4 de sobreóxido man-

gánico en polvo fino, en triturar la masa que resulta y tratarla por una gran cantidad de agua hirviendo; por cuyo medio se descompone el manganato potásico formado, y se produce hidrato de sobreóxido mangánico y permanganato potásico. Este último se disuelve y da al líquido un color rojo purpúreo oscuro; por la evaporación se le puede obtener en cristales negros.

Se puede aislar el ácido permangánico. Para esto se prepara el manganato bórico calcinando el nitrato bórico con sobreóxido mangánico. Se pulveriza la masa verde é insoluble que resulta, se la deslie en agua y se la mezcla con una corta cantidad de ácido sulfúrico diluido, que produce una disolución roja de permanganato bórico. Después de concentrarla por la evaporación, se precipita la barita por medio del ácido sulfúrico, el que debe añadirse con cuidado. O bien se prepara el permanganato bórico empleando el permanganato argéntico (que se obtiene descomponiendo el permanganato potásico por el nitrato argéntico), disolviéndole en agua, añadiendo á la disolución la cantidad de cloruro bórico estrictamente necesaria y precipitando el líquido por el ácido sulfúrico. Es preciso no separar el ácido permangánico de los precipitados por otro medio que por la decantación, porque si se tratase de filtrarle por papel se descompondría. El ácido permangánico que existe en esta disolución, la cual tiene un magnífico color de púrpura, es tan poco estable, que casi se descompone con tanta facilidad como el sobreóxido hidrico. No se la puede concentrar al fuego, en razón á que, según Mitscherlich; basta una temperatura de $+30$ á $+40^{\circ}$, para convertirle en oxígeno que se desprende y en hidrato de sobreóxido mangánico que se precipita. La luz solar obra sobre ella del mismo modo. Esta disolución destruye casi instantáneamente la mayor parte de los colores vegetales. Aunque se puede combinar el ácido permangánico con el amoniaco, es preciso no añadir un exceso de este último, porque se descompone y produce agua, gas nitrógeno é hidrato de sobreóxido; este fenómeno se observa también cuando se neutraliza el ácido con la potasa.

En ciertas circunstancias el ácido permangánico parece es más estable, lo que quizá depende de que se halle en otra modificación isomérica. Hünefeld le ha obtenido en un estado en que se le puede conservar, evaporar, redissolver, etc. Este químico prepara primero el manganato bórico por medio del óxido mangánico y el nitrato

bárico, lava con agua caliente la masa verde que se obtiene y despues vierte sobre ella la cantidad de ácido fosfórico estrictamente necesaria para neutralizar la barita. Por este medio se forma una disolucion concentrada y casi espesa de ácido permangánico, y se puede calentar toda la masa sin que se altere; á no ser que la barita se combine mas intimamente con el ácido fosfórico. Se decanta el ácido que se halla disuelto, y se le evapora á un calor suave hasta sequedad; redisolviéndole despues en agua se obtiene una corta cantidad de fosfato bárico que existia en disolucion, y que por lo comun se separa bajo la forma de cristalitos cuando se evapora el liquido. Despues de una nueva evaporacion el ácido permangánico queda bajo la forma de una masa rojo pardusca, cristalina y radiada, que presenta en algunos puntos el lustre del añil. Es completamente soluble en el agua y Hünefeld no ha podido descubrir ácido fosfórico ni barita.

Fundiendo en una retorta el ácido permangánico seco con ácido sulfúrico anhidro y aumentando despues la temperatura se obtuvo un sublimado acicular de color carmesi compuesto de ácido sulfúrico y de ácido mangánico; calentando mas la masa tomó un color verde. Tratado este sublimado por el agua se descompuso y se transformó en sulfato manganoso. Cheyillot habia ya demostrado que si se vierte ácido sulfúrico concentrado sobre el permanganato potásico, y se espone la materia á una temperatura de $+130^{\circ}$, se produce un vapor violado que tiene un olor particular, que se condensa formando un liquido rojo y oleaginoso compuesto de ácido sulfúrico y de ácido permangánico.

El oxígeno, el nitrógeno y el cloro no ejercen accion alguna sobre el ácido permangánico: el iodo se trasforma á sus espensas en ácido iódico. El azufre, el fósforo y el carbono se acidifican en la disolucion de ácido permangánico. Cuando se hace pasar una corriente de hidrógeno por esta disolucion se descompone; lo mismo se observa con los gases fosfuro y carburo de hidrógeno, con todos los hidrácidos y con el sulfuro carbónico. Los oxácidos de radical simple no le alteran, pero le decomponen los de radical compuesto, asi como tambien todos los ácidos que se hallan en un grado inferior de oxidacion. Oxida varios metales y aún la plata; todos los cuerpos orgánicos le descomponen; razon por la que no se le puede filtrar por papel.

El ácido permangánico forma con la potasa, la sosa, la barita, la estronciana, el óxido de plata, etc., sales bien caracterizadas y cristalizables, las cuales son isomorfas con los percloratos de las mismas bases. La nomenclatura de los dos ácidos de manganeso está fundada en la de los ácidos que tienen una composición análoga; por consiguiente llamamos ácido mangánico al que corresponde por su composición á los ácidos sulfúrico y clórico, y ácido permangánico, á aquel cuya composición es proporcional á la del ácido perclórico. El ácido permangánico está compuesto como este último de:

	<i>En cien partes.</i>	<i>En átomos.</i>
Manganeso.	42,7045.	2
Oxígeno	57,2955.	7

Peso atómico, = 1391,774; fórmula, = $Mn^2 O^7$ ó Mn^1 . Su capacidad de saturación es $\frac{1}{4}$ del oxígeno que contiene, = 7,185.

Es en verdad un hecho digno de fijar la atención, el que un metal que se halla tan próximo á los que producen los álcalis, y cuyo primer grado de oxidación (el óxido manganesoso) es una de las bases salificables mas enérgicas, forme ácidos en los grados mas elevados. No obstante toda la serie de los metales electropositivos presenta una tendencia manifiesta á la acidificación. Con cierta cantidad de oxígeno, el metal conserva sus propiedades electropositivas; si es mayor disminuye sus propiedades; estas desaparecen totalmente cuando aumenta todavía la cantidad de oxígeno, y por último una proporción mayor de este cuerpo destruye la naturaleza eléctrica: ó en otros términos, en los grados inferiores de oxidación en que predomina el radical, las relaciones eléctricas del óxido se hallan determinadas por las del radical, al paso que en los grados superiores, en los cuales prepondera el oxígeno estas relaciones dependen de las de este último cuerpo. Los metales alcaligenos no pasan del punto en que sus relaciones electropositivas se hallan destruidas en el sobreóxido; pero es probable que con el tiempo se descubran en estos dos metales, óxidos mas oxigenados y por consecuencia electronegativos. Hay otros metales, como por ejemplo, el urano y el hierro, cuyo primer grado de oxidación es una base salificable enérgica, en tanto que el segundo es débil, y hace respecto á las bases poderosas el papel

de un ácido débil. Finalmente, hemos visto que el plomo y el manganeso forman un sobreóxido conductor de la electricidad, que posee propiedades electronegativas bien pronunciadas, semejantes á las de los metales electronegativos; al paso que el grado superior de oxidación que le sigue es un ácido, de suerte que en cierto modo parece que el sobreóxido es su radical.

SULFUROS DE MANGANESO.

Bergman no pudo conseguir combinar el azufre y el manganeso por medio de la fusión; por lo tanto el manganeso parece que tiene también la propiedad, así como el zinc y el hierro, de no unirse al azufre sino á una temperatura tan elevada que este se volatiliza antes. Se encuentra algunas veces en la naturaleza el sulfuro manganeso constituyendo un mineral negro, compacto, lustroso, que da cuando se le tritura un polvo verde. Para preparar el sulfuro manganeso por la vía seca se calienta una mezcla de óxido mangánico y azufre; se desprende gas ácido sulfuroso y queda un polvo verde que se disuelve en los ácidos con desprendimiento de gas sulfido hídrico. Se obtiene también calentando el carbonato manganeso ó el óxido manganeso-mangánico en una corriente de gas sulfido hídrico, hasta que deje de producirse agua. En el primer caso se desprende agua y ácido carbónico y en el segundo agua y azufre. Se prepara este sulfuro por la vía húmeda precipitando una sal manganesa por un sulfhidrato. El precipitado tiene un hermoso color amarillo algo rojizo; en contacto con el aire toma primero un color de ladrillo y después principia á oxidarse y le adquiere pardo. Recogido sobre un filtro, lavado, desecado y calentado en un aparato destilatorio, da agua y se vuelve verde. Para obtener el sulfuro manganeso puro, se le calienta lentamente en una atmósfera de gas sulfido hídrico, por cuyo medio se sulfura el óxido formado, interin que el azufre que se separó se volatiliza. Se le ha considerado como sulfhidrato manganeso; pero según la opinión que hemos adoptado respecto á las relaciones del sulfido hídrico y de los hidrácidos, en general, con las bases, es más probable que sea un sulfuro manganeso que contenga agua. El sulfuro

manganeso es una sulfobase, y las sales que forma son un poco solubles en el agua. Se halla constituido de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Manganeso	63,38	1
Oxígeno	36,62	1

Peso atómico, =547,52; fórmula, =MnS ó Mn.

Todavía no se ha examinado si existen los grados de sulfuración de este metal que corresponden á los grados superiores de oxidación.—Se obtiene el *oxisulfuro manganeso* haciendo pasar gas hidrógeno sobre el sulfuro manganeso calentado hasta el rojo. Es un polvo de color verde, algo mas claro que el del sulfuro manganeso, inalterable al aire, y cuando se le calienta suavemente, se enciende y quema. Se disuelve en los ácidos con desprendimiento de gas sulfido hidrico. Si se le calienta en una corriente de este gas se trasforma en sulfuro manganeso.

Fosfuro de manganeso.

Se prepara con facilidad por los métodos ordinarios. Es blanco, con lustre metálico, inalterable al aire; frágil, de fractura granuda y fusible. Calentando el cloruro de manganeso en una atmósfera de PH_3 , se obtiene el Mn^3P bajo la forma de un polvo negro.

Carburo de manganeso.

Cuando se calienta el manganeso en contacto con el carbon, hasta el punto de fundirle, se combina con este casi del mismo modo que el hierro; y si se trata por los ácidos el compuesto que resulta deja un residuo, semejante al que produce la fundición.

Siliciuro de manganeso.

Se forma cuando se reduce por medio del carbon y á una temperatura muy elevada, una mezcla de ácido silícico y de óxido mangánico. El siliciuro de manganeso fundido presenta el aspecto de un régulo de color gris de acero. Segun Sefström es insoluble aun en el agua régia, cuando contiene 8 á 10 por ciento de silicio, pero como el platino no pierde su solubilidad en el agua régia,

aun cuando contenga mayor cantidad de silicio, se puede admitir que en el siliciuro mangánico, el manganeso, sumamente electropositivo, ha pasado al mismo estado en que se halla el silicio Si β inatacable por los ácidos. Esto parece demuestra que el silicio tiene la propiedad de comunicar á otros cuerpos una modificacion semejante, que no hubieran podido tomar hallándose aislados; esto es lo que explicaria la insolubilidad del silicato alcalino bajo la forma de vidrio, así como la de algunos otros silicatos naturales.

Aleaciones de manganeso.

El manganeso se une á otros varios metales, como por ejemplo el oro, la plata, el cobre, el estaño y el hierro. Entre estas aleaciones la que mas llama la atencion es la que forma con el hierro. Este metal se combina fácilmente con el manganeso. Una proporcion considerable de este último hace al hierro mas blanco, duro y frágil; esta es la razon de que el hierro manganesifero sea mas á propósito que ningun otro para la fabricacion del acero. La presencia de un poco de hierro en el manganeso contribuye á que tenga estas propiedades magnéticas, y disminuye su oxidabilidad al aire. El mercurio y el manganeso no se pueden unir directamente. Segun Böttger, se obtiene una amalgama de manganeso vertiendo una solucion de cloruro manganesoso sobre la amalgama de sodio; este metal produce en parte un desprendimiento de gas hidrógeno, y en parte separa manganeso que se une al mercurio. El manganeso se separa por este medio mucho mejor que lo verifican en las mismas circunstancias el nikel y cobalto. Se obtiene una amalgama flúida, que se concentra evaporándola en el gas hidrógeno hasta que se solidifique por el enfriamiento. Esta amalgama tiene un color gris, y se oxida tanto en contacto con el aire como con el agua. Si cuando se halla debajo del agua se la toca con un alambre de platino, el desprendimiento de gas hidrógeno aumenta en el momento hasta el punto de aparecer tumultuoso; el mercurio queda privado en muy poco tiempo del manganeso, y se observa que existe en el agua una cantidad considerable de hidrato manganesoso.

No se ha podido combinar el manganeso con el zinc, el antimonio y el plomo. Se ignora aún si se une á otros metales.

En estado de óxido, el manganeso sirve, como ya hemos dicho,

para diferentes usos químicos, para dar el color de amatista á los flujos vitreos y para pintar sobre la loza y la porcelana. El uso que se hace de él en la fabricacion del vidrio es conocido desde los tiempos antiguos. Plinio el viejo dice que por medio del *lapis magnes*, se priva á el vidrio del hierro y de los colores que le oscurecen; es muy probable que el manganeso deba su denominacion á haber confundido el nombre indicado con el del imán natural.

19. DEL URANO.

(*Uranium.*)

Este metal abunda poco en la naturaleza. El mineral de que se extrae en mayor cantidad se conoce con el nombre de *pechblenda* (*Uranpecherz*); se encuentra en cantidad bastante notable en Johann Georgenstadt y en Joachimsthal, en Bohemia. El urano existe ademas en estado de hidrato uránico ó de fosfato doble en combinacion con la cal ó el óxido cúprico, y finalmente, se halla en corta cantidad, incrustado en algunos minerales.

El urano fué descubierto por Klaproth en 1789, haciendo una análisis de la *pechblenda*. Sin embargo, este químico no llegó á obtener el urano reducido, porque lo que describió como tal, no parece ser otra cosa que óxido uranoso. Richter aseguró despues, que esponiendo una mezcla de óxido uránico y sangre de buey desecada á un violento fuego de forja, habia obtenido un régulo aglomerado pero no fundido, de color de acero, quebradizo, con indicios de cristales aciculares en la superficie, de un peso específico de 9,0 y de fractura fino-granosa. Este régulo se disolvia con suma dificultad en el ácido clorohídrico, pero era bastante atacable por el ácido nítrico. Sin embargo, despues que se sabe que el urano es uno de los cuerpos que retienen el oxígeno con mas fuerza, es dudoso que lo que Richter tuvo por urano fuese realmente el metal reducido.

Arfvedson halló, en 1823, que el óxido uránico verde, que en aquel tiempo se consideró como el óxido inferior de este metal, puede ser reducido por el hidrógeno á un polvo pardo. Este polvo, que se quema en contacto con el aire con una leve produccion de luz y se convierte en óxido verde, fué considerado por este químico como urano reducido. Esta opinion fué generalmente admitida hasta que Peli-

got descubrió en 1840 la preparacion de un cloruro uranoso anhidro, que reducido por el potasio da un cuerpo metálico enteramente diferente del que hasta entonces se habia tenido por el urano metálico.

Para reducir el urano se procede del modo siguiente: Se purifica el óxido uránico por uno de los procedimientos que indicaré mas adelante; se le calcina hasta que se vuelva verde, se le mezcla exactamente con un tercio de su peso de carbon en polvo y con un poco de azúcar, y se le calcina fuertemente en un crisol tapado. Con la adicion del azúcar se obtiene una masa porosa ligeramente compacta, que se introduce en un tubo de vidrio despues de haberla reducido á pequeños fragmentos, el cual debe estar rodeado con chapa de hierro en toda la estension que ocupa la mezcla carbonosa. En seguida se coloca el tubo en un horno apropiado, se le espone á un calor rojo fuerte y hace pasar durante la operacion una corriente de cloro seco. A la estremidad del tubo por donde se desprende el gas, se adapta otro tubo mas estrecho que el anterior, á fin de impedir que la masa tenga contacto con el aire. El carbon se oxida á espensas del óxido de urano para convertirse en óxido carbónico, y el cloro forma con el urano cloruro uranoso, que se sublima, pero es tan poco volátil que se condensa próximo á la masa. Conviene ensanchar previamente el tubo en esta parte, á fin de que no se obstruya con la materia sublimada. Cuando se observa que el gas óxido carbónico no sale mezclado con cloro, es prueba de que la operacion se ha terminado: entonces se tapan exactamente las dos aberturas del tubo y se le deja enfriar. Se tiene prevenido un crisol de hierro colado provisto de la correspondiente tapadera, en el cual se pone potasio aplastado; se corta la porcion del tubo en que se ha condensado el cloruro, se echa un poco de este sobre el potasio, y se continúa poniendo capas alternativas de potasio y cloruro hasta introducir todo este en el crisol, terminando por una capa de potasio; se tapa el crisol, se asegura la tapadera con un alambre de acero, y se le espone inmediatamente á la llama de una lámpara de alcohol.

El cloruro uranoso es tan delicuescente como el cloruro cálcico; por cuya razon no se le saca del tubo hasta el momento en que debe efectuarse la descomposicion. Es preciso operar con rapidez y evitar que el vapor producido por la respiracion llegue á la ma-

sa; porque el agua da origen á óxido uranoso, que no se reduce por el potasio, y se mezcla con el producto de la reduccion.

Cuando se somete el cloruro por algunos minutos á la accion del calor, se reduce con un vivo desprendimiento de luz. Se deja enfriar el crisol, se le coloca en agua pura y se le destapa despues de pasado algun tiempo; se separa la masa por medio de las lociones, la cual en un principio produce gas hidrógeno; se lava bien con agua el urano reducido insoluble hasta que el liquido deje de ejercer una reaccion alcalina, y se deseca el producto debajo de una campana sobre el ácido sulfúrico. El urano obtenido por este medio es un polvo negro que no ofrece indicios de cristalización ni de fusion. A un calor insuficiente para carbonizar el papel, se inflama y quema con produccion de una luz muy viva; la cantidad mas pequeña de él, echada sobre la llama de una lámpara de alcohol, se quema con produccion de chispas sumamente brillantes.

Si se ejecuta la reduccion del urano en un crisol de platino, se obtiene este cuerpo mezclado con fibras metálicas muy finas y laminitas de uranuro de platino, que por medio del calor se oxida con produccion de luz, dejando una mezcla de óxido uranoso-uránico y de platino. El urano no se oxida en contacto con el agua; se le puede conservar intacto en ella, así como en el aire seco; pero los ácidos le disuelven con un vivo desprendimiento de hidrógeno. Se combina con el cloro y azufre con produccion de luz y calor.

Se han hallado dificultades para determinar el peso atómico del urano. Los resultados obtenidos con este objeto por un número considerable de químicos han variado entre 700 y 800. Peligot le ha fijado en 750, considerándole como un múltiplo del equivalente del hidrógeno. Las esperiencias de Ebelmen, me parece son bajo este respecto las mas exactas y numerosas. Segun ellas, el átomo de urano pesa 742,857, y se representa por el signo U; el átomo doble, =1485,75, por U.

ÓXIDOS DE URANO.

Se conocen dos óxidos de urano bien determinados: á saber, el óxido uranoso y el uránico, y ademas una combinacion intermedia. Peligot cree que existe un grado inferior de oxidacion al óxido uranoso; es decir, un subóxido, pero su existencia es todavía muy problemática.

1.º *Subóxido uranoso.*

Segun Peligot, se forma el subóxido cuando se calienta el cloruro uranoso anhidro en una corriente de hidrógeno: se desprende gas ácido clorohídrico, y se produce un sub-cloruro bajo la forma de una masa fibrosa de color pardo, soluble en el agua, á cuyo líquido da un color rojo purpúreo. De esta disolucion, pasado algún tiempo, se precipita óxido uranoso, desprendiéndose al mismo tiempo gas hidrógeno. Pero si se añade amoniaco cáustico á continuacion de como se ha disuelto, y antes de que se forme el depósito, se obtiene un precipitado pardo que se oxida poco á poco á espensas del agua; al mismo tiempo se nota un ligero desprendimiento de gas hidrógeno que eleva el precipitado hasta la superficie del líquido, en la que primero toma un color verde manzana y despues se vuelve pardo; en este caso es hidrato de óxido uranoso. Peligot ha calculado la composicion segun la pérdida de cloro que experimenta el cloruro cuando se le calienta en el gas hidrógeno, y le cree formado de 4 átomos de metal y 3 de oxígeno, resultado que se aleja de un modo inadmisibile de las relaciones ordinarias. Rammelsberg ha repetido los esperimentos de Peligot, respecto á la accion que ejerce el hidrógeno sobre el cloruro uranoso calentado en este gas. Peligot halló que el gas hidrógeno no separa sino la cuarta parte del cloro; Rammelsberg ha demostrado que un tercio del hidrógeno se trasforma en gas ácido clorohídrico. Lo que queda se disuelve todavía en el agua con produccion de hidrógeno; la solution contiene cloruro uranoso y queda hidrato uranoso sin disolver. Segun esto, es dudosa la existencia de un óxido de urano correspondiente al cloruro mas inferior de urano.

2.º *Oxido uranoso.*

Este cuerpo que Arfvedson obtuvo reduciendo por el hidrógeno varios compuestos de urano, el cual se ha considerado por bastante tiempo como urano metálico, se puede obtener por diferentes métodos:

a. Enrojeciendo ligeramente el óxido uránico verde; es decir, el óxido uranoso-uránico, en una corriente de hidrógeno hasta que deje de formarse agua, y dejándole enfriar en este gas. Se obtiene en este caso un polvo pardo, el cual calentado casi hasta

el rojo se inflama y se reduce, enrojeciéndole ligeramente, á óxido uranoso-uránico. El óxido uranoso es enteramente insoluble en los ácidos, y se encuentra en un estado análogo á la zircona, al ácido titánico y á el óxido estánnico calcinados; pero algunos ácidos, como por ejemplo el nítrico, le disuelven y le oxidan.

b. Calcinando del mismo modo que en el método anterior la sal doble formada de cloruro potásico y de clorido de urano básico, hasta que deje de desprenderse agua y ácido clorohídrico. Se funde la sal, y el óxido uranoso se separa por la cristalización. Redisolviendo la sal en seguida se obtienen disueltos el cloruro potásico y el cloruro uranoso, en tanto que el óxido queda por disolver bajo la forma de pequeños octaedros casi negros y muy lustrosos. Examinados al microscopio, á la luz incidente, parecen pardos y transparentes: su polvo es de color rojo oscuro. Según Woehler, se obtiene también el óxido uranoso bajo la forma de un polvo pesado y negro perfectamente cristalino, cuando se disuelve en el ácido clorohídrico el óxido uránico precipitado por el amoniaco, se trata la disolución por un exceso de sal amoniaco é igual cantidad de sal comun, se evapora el líquido, y finalmente se calienta la materia en un crisol destapado hasta que se funda la sal comun. Disolviendo la masa en agua queda el óxido uranoso; obtenido en estas circunstancias se halla en el estado insoluble.

c. Calentando el oxalato uránico en una retorta, de modo que la materia no llegue á erojecerse, haciendo pasar al mismo tiempo una corriente de gas hidrógeno, continuando la operación hasta que no se produzca agua y dejando enfriar el óxido en el gas hidrógeno. En contacto con el aire se inflama espontáneamente, se quema y convierte en óxido verde. Si se deja la masa en la retorta, mientras que el aire reemplaza lentamente el hidrógeno, el producto se oxida poco á poco y se vuelve negro. Por el contrario, si la reducción se efectúa al calor rojo, se obtiene un óxido uranoso en el mismo estado que por los métodos anteriores. Todavía no se ha examinado si el óxido uranoso espontáneamente inflamable es soluble en los ácidos.

d. Disolviendo el cloruro uranoso en agua privada de aire y tratando la disolución por el amoniaco cáustico, se forma un precipitado pardo oscuro, que es hidrato de óxido uranoso. Se le lava con agua hervida y deseca en el vacío sobre ácido sulfúrico. Después de

esta operacion se presenta en masas aglomeradas de color negro y fractura vidriosa. Antes de desecarle, se disuelve fácilmente en los ácidos diluidos y forma sales uranosas verdes, pero despues de desecado es mucho menos soluble. Si se le calienta en un vaso destilatorio al abrigo del aire, pierde el agua y pasa al estado insoluble. El hidrato uranoso es insoluble en los carbonatos alcalinos, así como tambien en los álcalis cáusticos.

El óxido uranoso está formado de:

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Urano	88,136.	1
Oxigeno:	11,864.	1

Peso atómico, = 842,875; fórmula, = UO ó U . Es una base muy débil; algunas de sus sales se vuelven básicas y se precipitan cuando se diluyen sus disoluciones en mucha agua.

El hidrato contiene en cien partes 88,226 de óxido uranoso, y 11,774 de agua, = UH .

3.º *Oxido uránico.*

Se le puede denominar con tanta razon *ácido uránico*; porque posee mas, bien las propiedades de los óxidos electronegativos que las de los electropositivos. Sin duda se une á los ácidos para formar combinaciones solubles que se miran como sales, pero estas combinaciones no están conformes con la ley que se aplica á las que producen los ácidos con las bases. Por el contrario, con los óxidos electropositivos forma compuestos definidos, notables por su insolubilidad en el agua. Cuando se precipita el óxido uránico de su disolucion en un ácido, por medio de un álcali, este se combina con el ácido y el óxido uránico, y forma con él una combinacion insoluble que es un uranato. Esta propiedad es la que impide el obtener el óxido uránico aislado y puro. Por mucho tiempo se ha creido que no se podía obtener el óxido ó el hidrato uránico sino combinado con una base; pero posteriormente se ha conseguido aislarle por diferentes medios:

a. Disolviendo el óxido uranoso-uranico en el ácido nítrico, evaporando la disolucion hasta sequedad y teniendo fundido el nitrato uránico en baño de arena hasta que no se desprenda ácido: en seguida se hierve varias veces en agua la materia porosa amarilla

que resulta, hasta que no disuelva mas. Queda en este caso un polvo amarillo insoluble que no contiene ácido nítrico, el cual es hidrato de óxido uránico; el agua separa una sal básica incristalizable.

b. Se precipita el hidrato uranoso ó el óxido uranoso-uránico por el amoniaco cáustico, que no es retenido por el óxido; en seguida se le lava bien, se le cubre de un modo incompleto estando todavía húmedo para que no se pueda desecar, y se le deja sobre el filtro, en el que se oxida insensiblemente, y toma un color amarillo por su trasformacion en óxido uránico.

c. Ebelmen prescribe se disuelva en agua el oxalato uránico; la sal es muy poco soluble, y exige una cantidad considerable de este líquido para permanecer en disolucion. Se espone el líquido, que tiene un color amarillo opalino, á la luz solar; en cuyo caso el ácido oxálico se descompone á espensas del óxido uránico, se precipita un hidrato violado de óxido uranoso-uránico, y queda un líquido diáfano. Se recoge este precipitado sobre un filtro, se le lava bien, y espone estando todavía húmedo á una oxidacion lenta; de modo que se transforma en hidrato uránico, que despues se deseca sobre el ácido sulfúrico.

Este hidrato tiene un hermoso color amarillo claro: es pulverulento y muy soluble en los ácidos, con los cuales forma disoluciones de un bello color amarillo. Calentado á $+ 100^{\circ}$ en una corriente de aire, pierde la mitad del agua que contiene y toma un color amarillo mas intenso. Cuando se espone en seguida el hidrato que ha perdido la mitad de su agua en un baño conveniente, á una temperatura que se aproxime á $+ 300^{\circ}$, pero que no esceda de este grado, pierde tambien la otra mitad. El óxido uránico anhidro que resulta, tiene, despues del enfriamiento, un hermoso color rojo de ladrillo; el cual, espuesto á una temperatura superior á $+ 300^{\circ}$, pierde $\frac{1}{6}$ de su oxígeno, toma un color gris oscuro y se halla convertido en óxido uranoso-uránico.

El óxido uránico enrojece el papel de tornasol humedecido cuando se le coloca sobre él; en tanto que vuelve azul el coloreado de rojo por una infusion de campeche (hematoxilina). Segun esto, cambia el color del primero como los ácidos y el del segundo como las bases.

El óxido ó ácido uránico se compone de :

	<u>En cien partes.</u>	<u>En átomos.</u>
Urano	83,20	2
Oxígeno. , . . . ,	16,80	3

Peso atómico, =1785,75; fórmula, =UO³ ó \ddot{U} .

El hidrato desecado sobre el ácido [sulfúrico contiene en 100 partes 88,812 de óxido y 11,188 de agua, = $\ddot{U}H^2$. El hidrato desecado á + 100° está constituido en las mismas 100 partes de 94,075 de óxido uránico y de 5,925 de agua, = $\ddot{U}H$. Espuesto al aire, no vuelve á adquirir el agua que ha perdido.

El óxido uránico forma con los ácidos, por lo general, compuestos solubles constituidos por 1 átomo de óxido uránico y otro de ácido, sin tomar en cuenta la capacidad de saturacion del ácido. Estas combinaciones se parecen mas á los ácidos dobles que á las sales; el óxido uránico no llena las condiciones de una base. No obstante, los compuestos que forma con los ácidos, se asemejan á las sales en razon á que son susceptibles de formar sales dobles con otras combinaciones salinas. Cuando se disuelve el óxido uránico en el ácido clorohídrico, el óxido, como de ordinario, no se descompone en la totalidad; es decir que no se convierte enteramente en clorido, pero se produce una combinacion de 1 átomo de clorido de urano con 2 de ácido uránico; esto es, un verdadero biacclorido de urano (1). Hasta el presente no ha podido obtenerse aislado el clorido de urano:

Ya he dicho antes, que el óxido uránico se combina con las bases, y que forma con ellas compuestos insolubles. Cuando se trata la dissolution de óxido uránico en un ácido por un exceso de potasa ó de sosa cáusticas, se obtiene un precipitado que se asemeja al hidrato

(1) Este hecho condujo á Peligot á considerar el óxido uranoso como un radical compuesto, que deberia estar formado de 2 átomos de urano y 2 de oxígeno, al que dió el nombre de *urano*, designando el metal por el de *uranium*. Así es como ha creído explicar de un modo plausible las propiedades del ácido uránico que consideraba como anómalas. Pero no parece que en este caso haya un motivo para hacer uso de una denominacion modificada, porque un mismo cuerpo haga unas veces el papel de ácido y otras el de base.

uránico, y está compuesto de 1 átomo de álcali y otro de ácido uránico, el cual contiene agua químicamente combinada. Si se le lava con agua pierde la mitad del álcali y resulta un biuranato insoluble de color amarillo. Calentándole hasta el rojo pierde el agua y toma un color de ladrillo igual al del óxido uránico anhidro. El estado de combinacion en que se encuentra el óxido uránico es la causa de que no se descomponga cuando se le espone á un calor rojo muy fuerte. Si se trata una disolucion de óxido uránico por el amoniaco cáustico, se forma un precipitado de uranato de amoniaco. Cuando se trata de lavar este precipitado se vuelve como gelatinoso, despues de haberse depositado la sal en el líquido; se mezcla con el agua de locion y forma una especie de líquido emulsivo de color amarillo que atraviesa los poros del filtro. Se evita este inconveniente, lavándole primero con una disolucion débil de sal amoniaco y despues con alcohol: esta combinacion espuesta al fuego, se descompone y dá por productos agua, amoniaco, nitrógeno y óxido uranoso-uránico verde. Las combinaciones salinas que forma el ácido uránico tienen un esceso considerable de ácido, como se observa con los ácidos débiles, tales como el silícico y el bórico, y si la base es un álcali ó una tierra alcalina, el esceso de ácido uránico no se descompone aun á el calor rojo. Tampoco se descomponen á el calor rojo los uranatos cuya base es una tierra propiamente dicha, ó un óxido metálico cuyas propiedades básicas sean bien pronunciadas, siempre que en la combinacion no haya mas que 1 ó 2 átomos de ácido. Obtienen estas sales, mezclando una disolucion de óxido uránico en el ácido clorohídrico con otra de una sal metálica ó térrea, y precipitando la mezcla por el amoniaco con la precaucion de no precipitar todo el óxido uránico. El precipitado que se obtiene por este medio es un uranato de la base añadida. Arfvedson habia observado que cuando se esponen estas sales á un calor rojo débil en una corriente de hidrógeno, sucede ó que solo el ácido se reduce á óxido uranoso, el cual queda combinado con la base, ó que se reducen esta y el ácido; pero en uno y otro caso el residuo se inflama despues del enfriamiento, cuando se halla en contacto con el aire, y se convierte en un uranato. Este químico demostró esta accion en los uranatos bárico, plúmbico, cúprico y férrico; pero el fenómeno de la combustion no tuvo lugar con el uranato potásico. El residuo era óxido uranoso potásico, del

cual solo se podía separar una parte de la potasa por medio de las lociones con el agua ; pero los ácidos se apoderaban de toda ella: el óxido uranoso quedaba despues de esta operacion tan dividido, que atravesaba el filtro cuando se trataba de filtrar la mezcla antes de que él se hubiese sedimentado.

El hidrato uránico se disuelve en los carbonatos alcalinos, mejor todavía en los bicarbonatos y con especialidad en el carbonato amónico. Esta solubilidad es debida á la formacion de un carbonato doble, que por lo comun, al cabo de algun tiempo, principia á depositarse en cristales amarillos. Cuando se precipita una solucion concentrada de nitrato uránico por otra de carbonato amónico, que lo esté igualmente, hasta que se redisuelva el precipitado y se decanta inmediatamente el líquido diáfano, en caso de que haya quedado algo por disolver, se observa, pasadas algunas horas, que se deposita un compuesto cristalino formado de ácido carbónico, óxido uránico y de óxido de amonio. Esto no se efectúa cuando el líquido está diluido; pero por la evaporacion se separa el compuesto indicado bajo la forma de un polvo granujiento de color amarillo claro.

Oxido uranoso uránico.

El *óxido uranoso-uránico* es de color verde oscuro, y se obtiene calcinando el hidrato uránico. Por mucho tiempo se le ha tenido por óxido uranoso y por la base de las sales verdes de urano; es el mas estable de los compuestos de urano, y constituye la mayor parte de la pechblenda, de cuyo mineral se estrae de preferencia el urano. Segun Rammelsberg, que ha analizado un fragmento puro en cuanto cabe, y privado de los carbonatos térreos por medio del ácido clorohídrico diluido, está compuesto de:

Oxido uranoso-uránico	79,148
Acido silícico	5,301
Plomo.	6,204
Hierro.	3,083
Cal.	2,808
Magnesia.	0,457
Arsénico.	1,126
Bismuto y cobre	0,648
Agua	0,362
Pérdida	0,913

100,000

Es preciso añadir que las especies minerales mas impuras, que son las que mas abundan, contienen varios sulfuros en estado de mezcla. Cuando se las trata por el ácido nítrico, dejan azufre entre las materias que quedan por disolver. Estas materias estrañas suelen ser los sulfuros de plomo, de zinc, de cobre, de hierro, el cobaltglantz níquelífero y un mineral vanadífero que se deben separar cuidadosamente del urano. Varios químicos han propuesto diversos procedimientos para purificar el óxido uránico.

1.º Segun Arfvedson, se opera del modo siguiente: Se reduce el mineral á polvo fino y se le hierve en el agua régia, por cuyo medio se le separa del azufre y de la ganga que no se disuelven; se evapora la disolucion en baño de maría para espulsar el exceso de ácido, se la diluye en seguida en agua y se la precipita por el gas sulfido hidrico. Para esto se satura el líquido con este gas y se le abandona en un frasco tapado á una temperatura de $+ 40^{\circ}$ á $+ 50^{\circ}$, á fin de que todo el ácido arsénico se trasforme en sulfuro; lo que se consigue con mas facilidad tratando el líquido (antes de precipitarle por el gas sulfido hidrico) por el ácido sulfuroso, siguiendo el método que indiqué en el artículo *Arsénico*. El arsénico, el cobre, el plomo y el bismuto se precipitan por este medio. En seguida se desaloja el exceso de gas sulfido hidrico por medio de la ebulcion, despues de haber filtrado el líquido. Se trata este por el amoniaco cáustico; el precipitado que se forma despues de bien lavado, se disuelve, estando todavía húmedo, en el carbonato amónico, y queda por disolver el óxido férrico que se separa por medio de un filtro. Evaporando despues el líquido, hasta que se desprenda el amoniaco, se precipita el óxido uránico que se hallaba disuelto; que se lava, deseca y calcina en un crisol de platino: en esta última operacion, se transforma en óxido uranoso-uránico verde, en tanto que los uranatos cálcico, zíncico, níquelico y cobáltico que se hallan mezclados no se descomponen por la calcinacion. Se digiere el residuo calcinado en el ácido clorohídrico un poco diluido, que no ataca el óxido uranoso-uránico calcinado, y disuelve con facilidad los uranatos metálicos. Por medio de estas operaciones se obtiene el óxido uranoso-uránico exento de materias estrañas. Se le lava primero con agua acidulada, despues con agua destilada y se le deseca.

Los uranatos que se han disuelto en el ácido clorohídrico pue-

den utilizarse para obtener el urano. Para esto se les precipita por el amoniaco ; se reduce el precipitado por el gas hidrógeno y se le echa inmediatamente en ácido clorohídrico, que disuelve el metal extraño y deja el óxido uranoso.

2.º Segun Peligot, se pulveriza la pechblenda, y se separa la parte más atenuada que contiene las tierras extrañas por medio de la suspension y dilucion; se disuelve el polvo mas pesado en el ácido nítrico, se evapora la disolucion hasta sequedad y se trata la masa desecada por el agua ; por cuyo medio se separa el sulfato plúmbico, así como tambien el subsulfato y subarseniato férricos. Se filtra la disolucion, se la evapora hasta que tenga una consistencia siruposa y se la deja que cristalice. Se separan los cristales que se han formado, se les deja escurrir, se les disuelve y cristaliza de nuevo. En seguida se les disuelve en éter, se decanta el liquido para separarle de alguna pequeña porcion que puede haber quedado por disolver, se evapora, se redisuelve el residuo salino en agua y se deja que cristalice. Descomponiendo esta sal al calor rojo, se obtiene el óxido uranoso-uránico. Aunque este método suministra un producto puro ofrece pocas ventajas, en razon á que queda mucho urano en las aguas madres, y no indica el método de purificarle ; además exige mucho tiempo.

3.º Delffs propone disolver en una pequeña cantidad de agua el nitrato uránico que se obtiene con el mineral, filtrar el liquido y mezclarle con una disolucion concentrada de carbonato amónico hasta que se redisuelva el óxido uránico ; dejar que se aclare el liquido, decantarle del sedimento y verter este sobre un filtro para que se escurra con prontitud. Pasadas algunas horas, el carbonato doble de óxido uránico y de óxido amónico se precipita bajo la forma de cristales que se separan ; se les lava con agua fria y caliente hasta el rojo.

4.º Segun Ebelmen, se trata primero el mineral de urano pulverizado por el ácido clorohídrico diluido que disuelve los carbonatos térreos ; después se mezcla con polvo de carbon la materia que no ha atacado el ácido clorohídrico, y se la calcina fuertemente en un crisol tapado ; en cuya operacion se desprende mucho azufre y arsénico. Se trata la masa calcinada por el ácido clorohídrico concentrado que disuelve el hierro, plomo y cobre, y después se la lava, deseca y tuesta elevando la temperatura hasta el rojo

en esta última operacion; en la que se vuelve á desprender bastante arsénico. Se disuelve la masa tostada en ácido nítrico, se precipita el arsénico que todavía existe en ella, tratando el líquido por el ácido sulfuroso y gas sulfido hidrico, se deja que cristalice el nitrato uránico, se le disuelve y cristaliza varias veces y se precipita el óxido uránico por medio del ácido oxálico. Se lava el precipitado, se le deseca y calcina.

De todos estos métodos el de Arfvedson es sin duda el mejor y por el que se experimenta menos pérdida de óxido uránico.

El óxido uranoso-uránico] se presenta bajo la forma de un polvo verde oscuro casi negro, según que se halla en masas mas ó menos compactas; sin embargo, por la trituration da siempre un polvo verde. A la temperatura ordinaria no se disuelve en los ácidos diluidos; pero el ácido nítrico le convierte, á un calor suave, en óxido uránico que se disuelve. Si se le digiere por bastante tiempo en vasos cerrados, con los ácidos sulfúrico ó clorohídrico concentrados, á una temperatura de $+100^{\circ}$, se disuelve poco á poco y da al líquido un hermoso color verde oscuro. La porcion que no ha disuelto el ácido clorohídrico, despues de una digestion prolongada, toma por lo comun un color pardo ó violado oscuro; lo que parece es debido á que el ácido dirige mas su accion sobre el óxido uránico, y por lo tanto queda un compuesto que abunda mas en óxido uranoso.

Cuando se sobresaeta la solucion verde por el amoniaco se precipita un hidrato uranoso-uránico de color gris verdoso, que se disuelve fácilmente en los ácidos y forma un líquido de color gris. Este hidrato pierde el agua á la temperatura de la ebulicion, y toma un color mas oscuro; despues que ha experimentado esta alteracion no se disuelve sino en los ácidos concentrados y en caliente. Si se la trata estando todavía húmedo por el carbonato amónico, se descompone: el óxido uránico se disuelve y da al líquido un color amarillo, y el óxido uranoso queda en estado de hidrato que tiene un color pardo. Diluyendo la disolucion en el ácido sulfúrico en alcohol, se precipita un subsulfato uranoso gris verdoso, y el líquido toma un color amarillo puro, que le da el sulfato uránico que contiene. Tratando la disolucion en el ácido clorohídrico, primero por el alcohol y despues por el ácido sulfúrico, se obtiene el mismo precipitado.

El óxido uranoso-uránico está compuesto de:

<i>En cien part.</i>		<i>En átom.</i>		<i>En cien part.</i>		<i>En átom.</i>	
Urano . .	84,783 .	3		Oxido uranoso.	32,065 .	1	
Oxígeno	15,217 .	4		Oxido uránico.	67,935 .	1	

Peso atómico, = 2628,625; fórmula, = $\dot{\text{U}} + \ddot{\text{U}}$.

Segun Peligot, el óxido negro que se produce cuando se deja enfriar en el gas hidrógeno el óxido uranoso espontáneamente inflamable (*véase pág. 390*) y se reemplaza con lentitud dicho gas por el aire atmosférico, es una combinacion de 2 átomos de óxido ura-

noso y de 1 de óxido uránico, $\dot{\text{U}}^2 \ddot{\text{U}}$. Esta combinacion es la que se formaría cuando se espone el óxido uránico verde al calor rojo blanco. Segun Ebelmen, es una mezcla de óxido uranoso-uránico con óxido uranoso, que jamás se obtiene dos veces de seguida en las mismas proporciones. Finalmente, segun Rammelsberg, no es otra cosa que el óxido uranoso-uránico, unido á una cantidad de oxígeno, demasiado pequeña para que podamos admitir la opinion de Peligot. Estas diferencias son debidas á que las partículas del óxido uranoso sometido á la calcinacion no se hallan espuestas con igualdad á la accion del oxígeno para convertirse en óxido uranoso-uránico. En otros casos, especialmente por un enfriamiento paulatino en contacto con el aire, sucede que una parte del óxido uranoso-uránico se trasforma en óxido uránico. A estas cantidades tan variables de óxido uránico contenidas en el óxido uranoso-uránico es preciso atribuir los numerosos y variables resultados que se han obtenido en los diferentes experimentos que se han ejecutado para determinar el peso atómico del urano, porque el óxido uranoso-uránico era el compuesto mas estable sobre que se podía basar el cálculo.

Se reconoce la presencia de los óxidos de urano al soplete por el hermoso color verde que comunican á los flujos en el fuego de reduccion. En el de oxidacion, este color verde pasa á amarillo aun con el bifosfato sódico. El óxido crómico y el ácido vanádico dan los mismos resultados, pero el cromo no produce el color amarillo con el sobrefosfato sódico. El óxido uránico se diferencia del ácido vanádico en que este último se disuelve en el carbonato sódico, cuando se le funde con esta sal sobre una lámina de platino;

por el contrario, el óxido uránico no se disuelve, pero toma un color rojo de ladrillo, cuando llega á oxidarse completamente.

Sulfuro de urano.

Si se espone una pequeña cantidad de una mezcla de urano y azufre á una temperatura un poco inferior á la que se funde el último de estos dos cuerpos, se combinan con produccion de luz. Sin embargo no se forma este compuesto cuando se calienta el óxido uranoso con el azufre, ni cuando se le calcina en una corriente de gas sulfido hídrico. H. Rose consiguió obtener un sulfuro de color gris de plomo casi negro, que por la frotacion dejaba una mancha metálica, haciendo pasar el sulfido carbónico en vapor por un tubo de porcelana que contenia óxido uranoso, espuesto á una temperatura muy elevada. Este sulfuro por la accion del fuego se quema y convierte en óxido uranoso: el ácido clorohídrico ejerce muy poca accion sobre él, pero el ácido nítrico le ataca aun en frio, y queda un residuo de azufre. Se obtiene tambien el sulfuro de urano por la via húmeda, vertiendo gota á gota una disolucion de una sal de urano en otra de sulfhidrato amónico; probablemente con una sal uranosa se obtiene por este medio un sulfuro uranoso, y con una sal uránica un sulfuro uránico (sesquisulfuro.) Háse creido que el sulfuro de urano preparado por la via húmeda, era de color de chocolate; pero es un error, porque como ya he dicho, esto no sucede sino cuando en la disolucion existe arsénico, cobre ó plomo. Cuando no contiene los cuerpos indicados, los sulfhidratos producen un precipitado negro que es sulfuro de urano: añadiendo un exceso de precipitante se redisuelve una pequeña cantidad del sulfuro; el líquido toma un color pardo oscuro y termina por volverse opaco. Si se lava el precipitado sobre un filtro, el agua de locion disuelve un poco de él y toma un color pardo oscuro; si antes de que esté perfectamente lavado, se le espone al aire y se le deja en este estado por mucho tiempo, es decir sin que se deseque, se vuelve amarillo poco á poco, y pasadas algunas semanas toma un color anaranjado. Obtíenese la misma combinacion cuando se deslie en agua el hidrato uránico que contiene álcali, se hace pasar una corriente lenta de gas sulfido hídrico por el líquido, agitándole sin intermision, y se suspende la operacion tan luego como el producto tiene el color conveniente.

Si no se suspende á tiempo la accion del gas sulfido hidrico, el óxido se convierte totalmente en sulfuro y toma un color negro. Este compuesto parece es un oxisulfuro; es decir, una combinacion de sulfuro de urano y de óxido uránico. Sometido á la accion del calor produce ácido sulfuroso, agua y óxido uranoso. El ácido clorohídrico le disuelve con produccion de gas sulfido hídrico y deja un residuo de azufre. Si se lava bien y se deseca el sulfuro preparado por la via húmeda, se obtiene una masa negra, aglomerada y dura, que no es otra cosa que una mezcla intima de azufre y de óxido uranoso. Cuando se digiere esta masa en el ácido clorohídrico, se disuelve poco á poco el óxido uranoso, sin desprendimiento de gas y con produccion de un líquido verde, y el azufre queda bajo la forma de unos copos ligeros.

Se ignora si el urano se combina con el *fósforo, boro, carbono é hidrógeno*.

El *potasio* reduce el óxido uranoso, y forma con el urano una aleacion que se quema espontáneamente al aire.

El óxido uranoso-uránico se usa como materia colorante para pintar de negro sobre la porcelana en la fábrica real de Berlin; pero el negro que da no es tan puro como el que se obtiene con el iridio.

20-22. CERIO, LANTANO Y DIDIMO.

En la mina de hierro de Bastnäs abandonada en el dia, en la inmediacion de Westmanlandia, se encontró un mineral sumamente pesado por lo que se le dió el nombre de *piedra pesada de Bastnas* (Bastnäs Schwerstein); esta es tambien la causa de que Scheele tratase en vano de hallar el tungsteno. Este mineral quedó olvidado hasta que en 1803 fué examinado á la vez por Klaproth, por Hisinger y por mi, y hallamos un cuerpo nuevo, que denominó Klaproth *tierra ocroita*. Hisinger y yo, le dimos el nombre de *óxido cerioso*, á causa de que se conoce un grado superior de oxidacion y á que los dos óxidos forman sales de propiedades y colores diferentes. El nombre del radical *cerio* se derivó de *Ceres*, que Klaproth cambió en el de *cererium*; nombre que se abandonó muy pronto. Como el mineral se compone principalmente de silicato cerioso, recibió por esta razon el nombre de *cerita*. Posteriormente se ha descubierto el cerio en varios minerales proceden-

tes de otros puntos : tales son en la gadolinita, la orthita, la allanita, la itrocerita, el fluoruro de cerio, etc.

Mosander descubrió en 1839 que la cerita contiene, además de cerio propiamente dicho, que forma dos grados de oxidación, otros dos metales, que cada uno de ellos produce un solo óxido; dió á el uno el nombre de *lantano*, de *λανθάνειν* *estar oculto*, y al otro el de *didimo*, de *δίδυμοι* *gemelo*. De los trabajos de Mosander resulta que estos dos metales acompañan constantemente al cerio aun en otros minerales, pero en proporciones variables; así es que, en las godolinitas existe más lantano, y en las orthitas de los alrededores de Stokolmo predomina el didimo.

Los óxidos de lantano y de didimo tienen tantas propiedades comunes con el óxido cerioso, que no se les puede separar por los reactivos ordinarios. Hé aquí la razón porqué hasta el presente no se les ha podido obtener bastante puros para estudiarlos con alguna seguridad. Por lo tanto daré primero á conocer las antiguas investigaciones respecto á los metales mezclados; manifestaré en seguida lo que se sabe de cada uno, y por último con objeto de abreviar seguiré distinguiendo la mezcla, tal como se la encuentra en la cerita, con el nombre común de cerio.

El cerio es difícil de reducir. Vauquelin redujo el tartrato cerioso en una retorta de porcelana con hollín y aceite, y obtuvo el metal bajo la forma de granitos, del cual parte se había sublimado. Este metal era gris, quebradizo, más duro que el hierro colado, y soluble tan solo en el agua régia; más esto último no se ha confirmado por las investigaciones ulteriores. El óxido cerioso no se reduce cuando se le calienta con el potasio, pues solo se obtiene un polvo no metálico y de color gris, que es principalmente óxido cerioso. No se le ha podido reducir de sus disoluciones en los ácidos ni por la pila eléctrica, ni por el potasio; pero por medio de la gran batería de Children, compuesta de veinte y cuatro pares de placas de la longitud de unas $2\frac{1}{2}$ varas se ha conseguido reducirle, volatilizarle y que se quemase con suma energía.—Según las primeras esperiencias de Mosander, se obtiene el cerio en estado pulverulento, reduciendo el cloruro cerioso por el potasio. Para esto lo mejor es operar del modo siguiente: se prepara el cloruro cerioso calentando en una corriente de gas cloro perfectamente exento de aire atmosférico, el sulfuro cerioso colocado en una bola

soplada en un tubo de vidrio ; se desprende cloruro de azufre con el cloro escedente y queda el cloruro cerioso. Hecho esto se hace pasar vapor de potasio sobre el cloruro calentado previamente y así se continúa hasta que el potasio deje de ser absorbido. Se rompe en seguida la bola y se la echa en alcohol de 0,84 ; por cuyo medio se disuelve el cloruro potásico, así como una porción de potasio que se oxida, al paso que el cerio queda : sin embargo se oxida una corta cantidad de este ; por lo que es preciso enfriar el alcohol á 0° para disminuir la acción, y suspenderla tan pronto como se haya disuelto el cloruro potásico : despues se exprime el cerio y se le deseca en el vacío. Se presenta bajo la forma de una masa pulverulenta, de color de chocolate oscuro, la cual por medio del bruñidor adquiere cierto aspecto metálico y un color gris oscuro. En este estado no conduce la electricidad entre un par hidroeléctrico. Cuando se le calienta en contacto con el aire se inflama antes de llegar al rojo, se quema con viveza y se convierte en óxido cérico. Mosander cree que el cerio pulverulento es de color rojo, porque cuando se le obtiene mezclado con una sal básica, como sucede algunas veces, y se le trata por un ácido diluido, el color de la porción que no se ha disuelto pasa por todas las gradaciones del rojo á medida que disminuye la cantidad de metal, hasta que por último no queda mas que la sal básica incolora. El cerio se oxida al aire por la humedad que este contiene, y en este caso exhala un olor de hidrógeno muy desagradable, semejante al que despide el manganeso. Se oxida rápidamente en contacto con el agua, con desprendimiento de gas hidrógeno, especialmente cuando el agua está caliente. El agua no adquiere propiedades alcalinas ; los ácidos, aun los mas débiles, aceleran singularmente la oxidación.—Posteriormente, Beringer ha obtenido el cerio exento de lantano, bajo la forma de un polvo metálico gris.

El peso atómico de la mezcla de los dos metales, considerados como uno solo, es=574,696.

ÓXIDOS DE CERIO.

El cerio forma dos grados de oxidación que son el óxido cerioso y el óxido cérico.

1.º *Oxido cerioso.*

Se obtiene hirviendo con agua régia la cerita en polvo, la cual, segun la análisis de Hisinger, está compuesta en cien partes, de 68,6 de óxido cerioso, 18 de ácido silícico, $1 \frac{1}{4}$ de cal, 2 de óxido férrico y $9 \frac{1}{2}$ de agua. Se evapora la disolucion hasta sequedad á un calor suave, se redisuelve la masa en agua y se añade al liquido filtrado benzoato amónico que produce un precipitado de benzoato férrico. Se vierte en el liquido amoniaco cáustico que precipita una mezcla de óxido cerioso y óxido cérico; se disuelve este precipitado en el ácido clorohídrico, se evapora la disolucion hasta sequedad y se calcina el residuo en una retorta hasta que no se desprenda cloro. Se disuelve en agua la sal que resulta y se la precipita por la potasa cáustica; el precipitado que se obtiene es el *hidrato cerioso*, que por la esposicion al aire toma con rapidez un color amarillo.

La facilidad con que se oxida el óxido cerioso es la causa de que todavía no se haya podido llegar á obtenerle puro y anhidro. Si se ensaya calcinar el carbonato cerioso en vasos destilatorios, queda un residuo amarillo que contiene óxido cérico formado á espensas de una parte del ácido carbónico. Se obtiene el mismo cuerpo amarillo, que es una combinacion de los dos óxidos, cuando se espone el óxido cérico á un calor rojo en una atmósfera de gas hidrógeno.

La mezcla de óxido cerioso y de óxido lantánico y didímico contiene 14,82 por ciento de oxígeno.

2.º *Oxido cérico.*

Se obtiene cuando se descompone el nitrato cerioso por la calcinacion, ó cuando se enrojece al aire libre el carbonato cerioso. Este óxido, despues de calcinado, se presenta bajo la forma de un polvo de color de ladrillo. Se disuelve fácilmente en los ácidos y cuando se le calienta con el ácido clorohídrico desprende cloro. Fundiéndole á la llama exterior con borax ó con el fosfato amónico-sódico, se disuelve y forma un vidrio diáfano, que tiene un color rojo oscuro mientras está caliente, pero le pierde cuando se enfria; á la llama interior el vidrio se vuelve incoloro. Si se funde un glo-

bulito vítreo y trasparente de óxido cérico y de borax con otro glóbulo también diáfano del mismo óxido disuelto en el fosfato amónico-sódico, resultan opacos. Empleando mayor cantidad de óxido que la que el flujo puede disolver, se mezcla con el vidrio y produce un esmalte amarillento. Cuando se vierte potasa cáustica en la disolución de una sal cérica, se precipita una materia mucilaginosa de color amarillo claro, que es el *hidrato cérico*, el cual toma un color amarillo oscuro por la desecación: el amoníaco precipita ordinariamente una subsal. Los álcalis cáusticos no disuelven el hidrato cérico por la vía seca, ni por la vía húmeda, pero los carbonatos alcalinos disuelven una corta cantidad de él y se coloran de amarillo. Las propiedades que posee este grado de oxidación son debidas al óxido cérico, con el cual se hallan mezclados los óxidos de los otros dos metales, pero sin participar de los caracteres por los que se diferencia del óxido cerioso. Hay bastantes motivos para creer que el óxido cérico es un sesquióxido compuesto de 2 átomos de radical y 3 de oxígeno.

Sulfuro de cerio.

Mosander es el primero que ha obtenido este cuerpo. Calentando el cério en el vapor de azufre se enciende, se quema y convierte en sulfuro. El sulfuro de cerio se puede preparar también por otros dos procedimientos, y tiene diferente aspecto según el método que se haya seguido. Cuando se hace pasar el gas sulfido hidrico por el carbonato ferroso enrojado, se obtiene un sulfuro de color rojo análogo al del minio, poroso y ligero. El aire y el agua no le alteran. Cuando se funde el óxido cérico con un exceso considerable de sulfuro de potasio en un vaso tapado y al calor rojo blanco, y en seguida se separa el sulfuro de potasio por medio del agua, queda el sulfuro de cerio bajo la forma de laminitas amarillas y brillantes, que se parecen al oro musivo pulverizado; las cuales examinadas con el microscopio aparecen amarillas y traslucientes.—Estos dos sulfuros que difieren entre sí por sus caracteres exteriores, se disuelven fácilmente en los ácidos con desprendimiento de gas sulfido hidrico y sin dejar residuo de azufre. El sulfuro amarillo deja algunas veces ligeros indicios de este último cuerpo, pero parece que no forman una parte esencial de su composición.

El cerio forma además otro grado de sulfuración que corresponde por su composición á el óxido cérico; pero hasta el presente ha sido imposible aislarle, y solo se le ha podido obtener combinado con los sulfuros electronegativos, en estado de sulfosal. Cuando se ensaya precipitar una sal cérica por el sulfuro de potasio, se obtiene una mezcla de hidrato cerioso y azufre.

Se obtiene un *oxisulfuro de cerio* cuando se destila el carbonato cerioso con azufre, ó cuando se le calcina en una corriente de gas sulfido hidrico. Es un polvo verdoso que se disuelve en los ácidos con desprendimiento de gas sulfido hidrico y precipitación de azufre. Por lo general este oxisulfuro se halla mezclado con un poco de subsulfato cerioso.

Cuando se introduce un cilindro de fósforo en una disolución neutra y concentrada de cloruro cerioso se cubre poco á poco de una película, de la que se le puede privar fácilmente fundiéndole en agua caliente. Esta película se descompone en contacto con el aire, da ácido fosforoso y queda fosfato cerioso; pero según parece no es otra cosa que una mezcla de fosfato y de fósforo, porque según las experiencias de Mosander, no se consigue combinar el cerio metálico con el fósforo aun cuando se le caliente en el vapor de este último. Si se le introduce en un crisol braseado y se le espone á un fuego fuerte, el fosfato cerioso se aglomera; pero no se funde ni reduce al estado de sulfuro de cerio.

Carburo de cerio.

Destilando el óxido cérico con aceite en una retorta de porcelana, se obtiene, según Laugier, un polvo negro, que es carburo de cerio. Si se saca este polvo cuando está todavía caliente, se enciende y quema sin llama. Mosander ha demostrado que destilando el oxalato cerioso en una retorta de porcelana y tratando el residuo por los ácidos, queda carburo de cerio negro, sobre el que no ejercen acción los ácidos, pero que al secado y calentado, se quema con viveza y deja por residuo óxido cérico. Se obtiene el mismo carburo calcinando lentamente el tartrato cerioso. Se quema sin cambiar de peso, y parece se halla compuesto de 1 átomo de cerio y 2 de carbonó.

Seleniuro cerioso.

Se obtiene calcinando el selenito cerioso en una corriente de gas hidrógeno. Si la sal se halla mezclada con selenito cérico, se sublima un poco de selenio. El seleniuro cerioso se precipita bajo la forma de un polvo rojo pardusco, el cual despidió al aire el olor del selenido hídrico; no se descompone en el agua, pero se disuelve en los ácidos con desprendimiento de gas selenido hídrico. Calentado al aire se quema y se sublima un poco de ácido selenioso, y queda un subseleniato blanco y pulverulento, muy poco soluble en los ácidos.

Aleaciones de cerio.

Las aleaciones de este metal son poco conocidas. Gahn redujo el óxido cérico por medio del carbon, añadiendo en una experiencia óxido ferroso, y en otra óxido plúmbico. En el primer caso obtuvo una masa porosa de color gris, atraible por el imán y muy quebradiza, que cuando se la limaba ofrecía un aspecto metálico; y en el segundo una masa negra, poco compacta, que frotada sobre papel con la hematites pulimentada, adquirió lustre metálico. Esta masa, envuelta tan solo en papel, se ha conservado sin alteracion por espacio de diez y nueve años.

Voy á esponer á continuacion el resultado de las investigaciones mas recientes, hechas por Mosander respecto al cerio y los metales que le acompañan.

Cerio.

Se conocen tres métodos para separar el óxido cérico de los óxidos lantánico y didímico.

1.º Mosander emplea el siguiente: Se precipita por la potasa cáustica la disolucion de estos óxidos en el ácido clorohídrico, se decanta el líquido claro, y se le trata todavía por una disolucion concentrada de hidrato potásico, con la cual se agita el hidrato de óxido y se hace pasar á la vez una corriente de cloro, hasta que se saturen completamente el álcali y el líquido, por cuyo medio el óxido cerioso se convierte en óxido cérico. Tan pronto como el líquido se halla saturado de cloro, el lantano y el didimo, así como una parte del cerio, se disuelven en una mezcla de cloruro y de hi-

poolorito, y queda el óxido férrico bajo la forma de un polvo que en vez de tener un color de ladrillo, es amarillo puro; se le deja en reposo por espacio de veinte y cuatro horas con el agua de cloro en un frasco tapado, á fin de privarle de algunos indicios de otros óxidos, y se le lava bien. La porcion que ha disuelto el cloro se vuelve á precipitar por la potasa cáustica; se repite el mismo tratamiento, y así se continúa hasta que el precipitado que se obtiene se disuelva en el agua de cloro sin que deposite óxido cérico.

El óxido cérico que se ha recogido, despues de haberle tratado por el agua saturada de cloro y haberle lavado, se digiere á un calor suave con una disolucion de hidrato potásico que se apodera del ácido hipocloroso; el óxido desaloja el ácido hipocloroso de su combinacion con la potasa, que á su vez lo es tambien por el ácido nítrico diluido; en seguida se lava el óxido y se le calcina; despues de esta operacion tiene un color amarillo de limon.

2.º He demostrado que disolviendo la mezcla de los óxidos por el ácido nítrico, evaporando la disolucion hasta sequedad y calcinando el residuo hasta destruir el ácido nítrico, se consigue separar el óxido lantánico, mezclado con muy poco óxido didímico, por medio del ácido nítrico exento de ácido nitroso y diluido con una cantidad de agua entre 50 á 100 partes; con este ácido es con el que se digiere suavemente el óxido calcinado. El óxido rojo pardo que queda es una combinacion de óxido cérico y óxido didímico, poco atacable por el ácido clorohídrico; pero este ácido disuelve el óxido didímico y una pequeña cantidad de óxido lantánico que existia con él. El óxido cérico calcinado es tan poco soluble en el ácido clorohídrico, que se le puede hervir en él sin que se disuelvan mas que indicios, con una débil produccion de cloro. Pero cuando se vierte sobre el óxido, que se ha sometido á este tratamiento, una mezcla de ácido clorohídrico y un poco de alcohol, se trasforma fácilmente en cloruro y se disuelve; el líquido toma tambien el olor del cloro. En este caso se puede precipitar el óxido por medio de un álcali cáustico.

3.º L. L. Bonaparte, trasforma el hidrato preparado por este medio en hidrato de óxido cérico; le disuelve en ácido nítrico, desaloja el exceso de ácido evaporando el líquido á un calor suave, mezcla el residuo con un poco de agua y vierte gota á gota una solucion acuosa saturada de ácido valeriánico hasta que deja de for-

marse precipitado; este es valerianato cérico, que tiene un color amarillo de paja; se puede separar el óxido cérico de esta combinacion precipitándole por medio de un álcali ó por la calcinación. Este método está fundado en la poca solubilidad del valerianato cérico en el ácido nítrico diluido, ínterin que el valerianato didímico se disuelve fácilmente, á pesar de ser insoluble en el agua. Segun esto, no se puede precipitar el óxido cérico aislado de una disolucion neutra por medio de un valerianato alcalino, en razon á que el óxido y la sal se precipitan simultáneamente. El liquido, despues de estas operaciones, contiene todo el óxido didímico y muy poco óxido cérico.

El óxido cérico, despues que ha experimentado una débil calcinacion, tiene, segun Mosander, un color amarillo de limon; espuesto por espacio de una hora á un calor rojo fuerte le adquiere rojizo, sin mezcla de pardo. Solo se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado, al que da un color amarillo oscuro; despues de saturado el ácido, este color pasa al rojo por la accion del calor. El hidrato cérico tiene un hermoso color amarillo claro, mientras está húmedo, pero por la desecacion pasa á el amarillo oscuro y forma unas masas compactas de fractura vitrea. Se disuelve en los ácidos concentrados, euyas disoluciones tienen un color amarillo. El ácido clorohídrico le convierte en cloruro cerioso con produccion de cloro. Es insoluble en los ácidos diluidos, pero se apodera de una porcion del ácido empleado y se convierte en una sal básica.

Nuestros conocimientos respecto al *óxido cerioso* aislado son muy escasos. Se obtiene esponiendo el carbonato cerioso en una corriente de gas hidrógeno al calor rojo blanco. El hidrato cerioso es incoloro, y absorbe con prontitud el oxígeno de la atmósfera. Tanto el hidrato cérico como el cerioso, son algo solubles en el carbonato amónico; pero no se puede sacar partido de esta propiedad para separar estos óxidos de los otros dos; porque su combinacion con ellos impide el que se disuelvan. Las sales ceriosas son incoloras, y tienen un sabor astringente sensiblemente azucarado.

Lantano.

Despues de separar, segun el método de Mosander, el óxido cérico de los óxidos lantánico y didímico, se precipitan estos úl-

timos por el hidrato potásico, se lava bien el precipitado, se le re-
disuelve en ácido sulfúrico, se evapora el líquido hasta sequedad y
se calienta el residuo á la llama de una lámpara de alcohol para
privarle del exceso de ácido sulfúrico. La sal obtenida por este
medio posee la propiedad, en estado anhidro, de disolverse en
una cantidad muy pequeña de agua á una temperatura inferior á
 $+ 9^{\circ}$; pero como se combina al mismo tiempo con el agua adquiere
fácilmente un grado superior de calor á esta temperatura, lo que es
preciso evitar. A fin de impedir esto, se coloca un vaso que contenga
una cantidad de agua seis veces mayor que el peso de la sal, en una
mezcla de hielo y agua, y se echa la sal por pequeñas porciones:
cuando está disuelta, se calienta la solución hasta $+ 40^{\circ}$; por cuyo
medio el sulfato lantánico se hace insoluble, y se precipita bajo la
forma de un polvo débilmente coloreado de amatista; pero este color
es debido á la sal didímica.

El líquido, después (de la precipitación), aparece mas rojo que
antes. Se le evapora hasta sequedad y calienta el residuo hasta que
toda el agua (haya sido espulsada; se repite la misma operación,
pero esponiendo el líquido á una temperatura de $+ 50^{\circ}$, y mante-
niéndola á esta misma hasta que deje de formarse precipitado. El
líquido contiene principalmente, después de esta operación, sulfato
didímico; nos volveremos á ocupar de él mas adelante.

La sal que se ha precipitado en caliente es sulfato lantánico,
que contiene sal de didimo. Se la priva del agua con que se halla
combinada químicamente, y se la deja en seguida que se deposite;
operación que se repite diez ó doce veces, calentando la solución
hecha en frío, á fin de obtenerla perfectamente exenta de didimo y
de un blanco de nieve.

En seguida se disuelve esta sal en agua y se la precipita por el
carbonato amónico; se lava bien el precipitado, se le deseca y cal-
cina en un crisol de platino, y queda el óxido lantánico.

Este óxido es blanco, ligeramente coloreado de un rojo asalm-
nado, lo que es debido sin duda á la presencia de un poco de óxido
didímico. No se altera por una calcinación prolongada; pero en con-
tacto con el agua se combina insensiblemente con esta y se reduce
á un polvo blanco, que es el hidrato lantánico. Este cambio se efec-
túa con rapidez, si se procura que la temperatura del agua perman-
ezca á unos 100° . El hidrato restablece el color azul del papel de

tornasol enrojado ; hirviéndole con una disolucion de sal amoniaco se desprende amoniaco y se disuelve el óxido lantánico. Tanto el hidrato como el óxido calcinado son muy solubles aun en los ácidos diluidos ; pero el óxido lantánico es enteramente insoluble en el carbonato amónico. La potasa cáustica precipita de las sales de lantano un hidrato gelatinoso difícil de lavar. Mientras se le lava se convierte completamente por lo comun en carbonato lantánico ; por la desecacion se contrae y vuelve pulverulento. Las sales que forma el óxido lantánico son incoloras, y tienen un sabor astringente y débilmente azucarado.

El potasio no reduce el óxido lantánico ; pero el cloruro lantánico calentado con potasio se reduce con produccion de luz ; tratando la masa por alcohol de 0,90, se obtiene por residuo el lantano metálico ; se le lava con alcohol anhidro, se le exprime y se le deseca en el vacío sobre el ácido sulfúrico. Se presenta bajo la forma de una masa sin coherencia, de color gris de plomo, que por medio del bruñidor se reúne en laminitas coherentes, que tienen lustre metálico y son suaves al tacto. Cuando se le echa en agua fria se observa un débil desprendimiento de gas hidrógeno, y se forma un hidrato gelatinoso ; si se auxilia la accion por el calor la produccion del gas es tumultuosa. Espuesto á un calor suave en contacto con el aire, se inflama y quema, y convierte en óxido lantánico.

El peso atómico del lantano es mayor que el de los metales mezclados. Segun los esperimentos de Mosander es próximamente de 680.

Sulfuro de lantano.

Se obtiene calentando fuertemente el óxido lantánico en una corriente de vapor de sulfido carbónico. Es pulverulento y de color amarillo súcio ; en contacto con el agua produce hidrato lantánico, y se desprende gas sulfido hidrico.

Didimo.

He dicho mas arriba que despues de separar el sulfato lantánico queda un líquido rojo que tiene disuelto sulfato didímico. Se diluye este líquido en su peso de agua acidulada con ácido sulfúrico y se le abandona á la evaporacion espontánea en un sitio caliente. Cuando la disolucion se halla reducida á la sexta parte de su volú-

men, se colora ordinariamente de amarillo; en este caso se la decanta de la masa salina que queda en el fondo. Esta masa salina está formada de gruesos cristales de color rojo, mezclados con agujitas prismáticas. En seguida se vierte sobre ella un poco de agua hirviendo que disuelve las agujitas prismáticas, y se la decanta con prontitud. Se redisuelven en agua los cristales rojos mas gruesos que quedan; se trata la disolucion por el ácido sulfúrico y abandona á la evaporacion espontánea; obtiéndose otra vez dos especies de cristales: los unos son prismas romboidales, largos y delgados, y los otros, rojos, mas gruesos y con muchas facetas. Los primeros, que constituyen el sulfato didímico, se recogen y separan cuidadosamente de los últimos.

Se disuelven en seguida en agua los cristales de sulfato didímico y se precipita la disolucion por un exceso de hidrato potásico. El precipitado obtenido es hidrato didímico, que se recoge sobre un filtro. Es de color violado, y atrae rápidamente el ácido carbónico mientras se le lava y deseca. Despues de desecado tiene un color débilmente rojizo. Por la calcinacion pierde con facilidad el ácido carbónico y el agua, y queda el óxido didímico. Este último es de color pardo; pero á causa de la mezcla de hidrato y de carbonato que se ha descompuesto por este medio, y del estado desigual de agregacion en que queda el óxido, el color no es uniforme: la materia está constituida, en parte de fragmentos de color pardo, algunas veces casi negros, de fractura resinoidea, y en parte por porciones de color pardo claro y menos compactas; el polvo de la mezcla es azul claro. Sometido al calor rojo blanco, este óxido pierde su color pardo y le toma blanco súcio, con cierto viso gris verdoso. Tanto el óxido pardo como el blanco súcio, se disuelven en los ácidos, y el primero con produccion de gas. En contacto con el agua no parece se convierte en hidrato. El precipitado del hidrato didímico parece no se disuelve en el carbonato amónico. Calentado al soplete con la sal de fósforo, da al fuego de reduccion el mismo color rojo de amatista, que en igual caso produce el ácido titánico. Si se le calienta con carbonato sódico sobre una lámina de platino produce una masa de color blanco gris. Sus sales tienen un color rojo de amatista con un viso azulado bien manifiesto.

INDICE

de las materias contenidas en este tomo.

Tercera division.

Metales que constituyen principalmente el elemento electropositivo en las combinaciones salinas.

	<u>Pág.</u>
I. DEL ORO.	5
ÓXIDOS DE ORO.	9
<i>Oxido auroso.</i>	10
— <i>aurico.</i>	id.
<i>Púrpura de casio.</i>	13
<i>Oro fulminante.</i>	18
SULFUROS DE ORO.	20
<i>Sulfuro auroso.</i>	id.
— <i>aurico.</i>	21
<i>Fosfuro de oro.</i>	22
<i>Aleaciones de oro.</i>	id.
II. DEL OSMIO.	31
ÓXIDOS DE OSMIO.	36
<i>Oxido osmioso.</i>	id.
— <i>sobreosmioso.</i>	37
— <i>ósmico.</i>	38
<i>Acido ósmico u óxido de osmio volátil.</i>	39
<i>Oxido azul de osmio.</i>	41
SULFUROS DE OSMIO.	42

<i>Fosfuro de osmio.</i>	45
<i>Aleaciones de osmio.</i>	id.
III. DEL IRIDIO.	id.
ÓXIDOS DE IRIDIO.	52
<i>Oxido iridoso.</i>	id.
— <i>sobreiridoso.</i>	53
— <i>iridico.</i>	54
— <i>sobreiridico.</i>	55
— <i>azul de iridio.</i>	56
SULFUROS DE IRIDIO.	57
<i>Fosfuro de iridio.</i>	60
<i>Carburo de iridio.</i>	id.
<i>Aleaciones de iridio.</i>	61
IV. DEL PLATINO.	63
ÓXIDOS DE PLATINO.	78
<i>Oxido platinoso.</i>	id.
— <i>platinico.</i>	79
<i>Platino é hidrógeno.</i>	82
SULFUROS DE PLATINO.	83
<i>Sulfuro platinoso.</i>	id.
— <i>platinico.</i>	id.
<i>Fosfuro de platino.</i>	84
<i>Carburo de platino.</i>	85
<i>Boruro de platino.</i>	86
<i>Siliciuro de platino.</i>	id.
<i>Aleaciones de platino.</i>	87
<i>Amoniaco y óxido de amonio copulados con los compuestos platinicos.</i>	91
<i>Base de Gros ó cloro-amiduro de platino amónico.</i>	92
— <i>de Reisel ó amiduro de platino amónico.</i>	93
V. DEL PALADIO.	95
ÓXIDOS DE PALADIO.	98
<i>Subóxido de paladio.</i>	99
<i>Oxido paládioso.</i>	id.
— <i>paládico.</i>	100
<i>Sulfuro paládioso.</i>	101
<i>Fosfuro de paladio.</i>	id.
<i>Carburo de paladio.</i>	102
<i>Aleaciones de paladio.</i>	id.
VI. DEL RODIO.	103
ÓXIDOS DE RODIO.	105
<i>Oxido ródico.</i>	id.
<i>Sulfuro de rodio.</i>	108
<i>Aleaciones de rodio.</i>	id.
VII. DE LA PLATA.	109
ÓXIDOS DE PLATA.	116
<i>Oxido argéntoso.</i>	id.
— <i>argéntico.</i>	117
<i>Sobreóxido de plata.</i>	120

<i>Sulfuro de plata</i>	121
<i>Fosfuro de plata</i>	122
<i>Carburo de plata</i>	123
<i>Boronitruro de plata</i>	id.
<i>Siliciuro de plata</i>	124
<i>Aleaciones de plata</i>	id.
VIII. DEL MERCURIO.	133
ÓXIDOS DE MERCURIO.	137
<i>Oxido mercurioso</i>	id.
— <i>mercúrico</i>	139
<i>Nitruro de mercurio</i>	143
SULFUROS DE MERCURIO.	144
<i>Sulfuro mercurioso</i>	145
— <i>mercúrico</i>	id.
<i>Fosfuro de mercurio</i>	150
<i>Amalgamas</i>	id.
IX. DEL COBRE.	156
ÓXIDOS DE COBRE.	164
<i>Oxido cuproso</i>	id.
— <i>cúprico</i>	167
<i>Sobreóxido de cobre</i>	170
<i>Nitruro de cobre</i>	171
SULFUROS DE COBRE.	173
<i>Sulfuro cuproso</i>	id.
— <i>cúprico</i>	174
<i>Fosfuro de cobre</i>	175
<i>Aleaciones de cobre</i>	177
X. DEL BISMUTO.	180
ÓXIDOS DE BISMUTO.	183
<i>Oxido bismutoso</i>	id.
— <i>bismútico</i>	184
<i>Acido bismútico</i>	185
<i>Bismutato bismútico</i>	188
SULFUROS DE BISMUTO.	192
<i>Sulfuro bismutoso</i>	id.
— <i>bismútico</i>	id.
<i>Fosfuro bismútico</i>	193
<i>Aleaciones de bismuto</i>	id.
XI. DEL ESTAÑO.	195
ÓXIDOS DE ESTAÑO.	200
<i>Oxido estannoso</i>	201
— <i>sobreestannoso</i>	204
— <i>estánnico</i>	205
SULFUROS DE ESTAÑO.	210
<i>Sulfuro estannoso</i>	id.
— <i>sobreestannoso</i>	211
— <i>ó sulfido estánnico</i>	212
<i>Fosfuro de estaño</i>	214
<i>Aleaciones de estaño</i>	215
XII. DEL PLOMO.	220

ÓXIDOS DE PLOMO.	222
<i>Subóxido de plomo.</i>	223
<i>Oxido plúmbico.</i>	224
<i>Sobreóxido plúmbico.</i>	229
<i>Minio.</i>	231
SULFUROS DE PLOMO.	234
<i>Sulfuro plúmbico.</i>	id.
<i>Subsulfuro plumboso.</i>	236
— <i>plúmbico.</i>	id.
<i>Fosfuro de plomo.</i>	237
<i>Carburo de plomo.</i>	id.
<i>Boronitruro de plomo.</i>	id.
<i>Aleaciones de plomo.</i>	238
XIII. DEL CADMIO.	244
ÓXIDOS DE CADMIO.	246
<i>Subóxido de cadmio.</i>	247
<i>Oxido cádmico.</i>	id.
<i>Sulfuro cádmico.</i>	248
<i>Fosfuro de cadmio.</i>	249
<i>Aleaciones de cadmio.</i>	id.
XIV. DEL ZINC.	250
ÓXIDOS DE ZINC.	256
<i>Subóxido de zinc.</i>	id.
<i>Oxido zincico.</i>	id.
<i>Sobreóxido de zinc.</i>	260
<i>Sulfuro zincico.</i>	261
<i>Fosfuro de zinc.</i>	263
<i>Carburo de zinc.</i>	id.
<i>Boronitruro de zinc.</i>	264
<i>Aleaciones de zinc.</i>	id.
XV. DEL NIKEL.	268
ÓXIDOS DE NIKEL.	275
<i>Oxido níkelico.</i>	id.
<i>Sobreóxido níkeloso.</i>	277
— <i>níkelico.</i>	278
<i>Nitruro de níkel.</i>	id.
<i>Sulfuro níkelico.</i>	279
<i>Fosfuro de níkel.</i>	280
<i>Carburo de níkel.</i>	281
<i>Aleaciones de níkel.</i>	id.
XVI. DEL COBALTO.	283
ÓXIDOS DE COBALTO.	287
<i>Oxido cobáltico.</i>	id.
<i>Sobreóxido de cobalto.</i>	290
<i>Compuestos de óxido y de sobreóxido de cobalto.</i>	292
<i>Nitruro de cobalto.</i>	293
SULFUROS DE COBALTO.	id.
<i>Sulfuro cobáltico.</i>	id.
<i>Sesquisulfuro de cobalto.</i>	294
<i>Bisulfuro de cobalto.</i>	295

	<i>Fosfuro de cobalto.</i>	id.
	<i>Aleaciones de cobalto.</i>	29.
XVII. DEL HIERRO.		298
	ÓXIDOS DE HIERRO.	318
	<i>Subóxido de hierro.</i>	id7
	<i>Oxido ferroso.</i>	318
	— <i>férrico.</i>	319
	— <i>ferroso-férrico.</i>	322
	<i>Acido férrico.</i>	327
	<i>Nitruro de hierro.</i>	331
	SULFUROS DE HIERRO.	id.
	<i>Sub-sulfuro ferroso.</i>	id.
	— <i>férrico.</i>	id.
	<i>Sulfuro ferroso.</i>	332
	— <i>férrico.</i>	334
	<i>Persulfuro de hierro.</i>	336
	<i>Sulfido férrico.</i>	341
	<i>Fosfuro de hierro.</i>	342
	<i>Carburo de hierro.</i>	344
	<i>Hierro colado ó fundicion.</i>	347
	<i>Fundicion negra.</i>	id.
	— <i>gris.</i>	id.
	— <i>blanca.</i>	id.
	<i>Aceró.</i>	352
	<i>Eoruro de hierro.</i>	356
	<i>Siliciuro de hierro.</i>	357
	<i>Aleaciones de hierro.</i>	id.
XVIII. DEL MANGANESO.		367
	ÓXIDOS DE MANGANESO.	369
	<i>Oxido manganeso.</i>	370
	— <i>mangánico.</i>	372
	<i>Sobreóxido de manganeso.</i>	374
	ÁCIDOS DEL MANGANESO.	378
	<i>Acido mangánico.</i>	379
	— <i>permangánico.</i>	id.
	SULFUROS DE MANGANESO.	383
	<i>Oxisulfuro manganeso.</i>	384
	<i>Fosfuro de manganeso.</i>	id.
	<i>Carburo de manganeso.</i>	id.
	<i>Siliciuro de manganeso.</i>	id.
	<i>Aleaciones de manganeso.</i>	385
XIX. DEL URANO.		386
	ÓXIDOS DE URANO.	388
	<i>Subóxido uranoso.</i>	389
	<i>Oxido uranoso.</i>	id.
	— <i>uránico.</i>	391
	— <i>uranoso-uránico.</i>	395
	<i>Sulfuro de urano.</i>	400
XX Y XXII. DEL CERIO, LANTANO Y DIDIMO.		401
	ÓXIDOS DE CERIO.	403

<i>Oxido cerioso.</i>	404
— <i>cérico.</i>	id.
<i>Sulfuro de cerio.</i>	405
<i>Carburo de cerio.</i>	406
<i>Seleniuro cerioso.</i>	407
<i>Aleaciones de cerio.</i>	id.
<i>Cerio.</i>	id.
<i>Lantano.</i>	409
<i>Sulfuro de lantano.</i>	411
<i>Didimo.</i>	id.

FIN DEL ÍNDICE.

1720

Year	Month	Day	Event
1720	Jan	1	...
1720	Jan	2	...
1720	Jan	3	...
1720	Jan	4	...
1720	Jan	5	...
1720	Jan	6	...
1720	Jan	7	...
1720	Jan	8	...
1720	Jan	9	...
1720	Jan	10	...
1720	Jan	11	...
1720	Jan	12	...
1720	Jan	13	...
1720	Jan	14	...
1720	Jan	15	...
1720	Jan	16	...
1720	Jan	17	...
1720	Jan	18	...
1720	Jan	19	...
1720	Jan	20	...
1720	Jan	21	...
1720	Jan	22	...
1720	Jan	23	...
1720	Jan	24	...
1720	Jan	25	...
1720	Jan	26	...
1720	Jan	27	...
1720	Jan	28	...
1720	Jan	29	...
1720	Jan	30	...
1720	Jan	31	...

ERRATAS DEL TOMO CUARTO.

PÁGS.	LIN.	DICE	LEASE.
9	36	demostrado	demostrado;
58	27	estos	á estos
64	3	de osmio de iridio	de osmiuro de iridio
65	5 (2. ^a columna)	2,25	2,55
125	25	argéntico	argéntico
159	54	se estira á este	se estira este á
147	5	vez	la vez
154	22	compuesto	compuesta
160	1	sos	sostie-
167	5	y el óxido cúprico hace pasar	el óxido cúprico y le hace pasar
176	1	p ^a	P
182	21	coco	poco
186	25	calor	color
214	54	ó	ó 2
247	18	Se ignorais	Se ignora si
265	3	el zinc	el sulfato de zinc.
id.	14	sulfato bárico	sulfato básico
289	8	S	Si
509	8	cobáltico—	cobáltico y
355	última	Barent	Breant
565	25	undido	fundido
568	7	duera	dura

