

CAUSA DE LA FLUORESCENCIA DE LAS FOSFORITAS DE LOGROSÁN, PROBABLE ORIGEN ÚNICO DE TODOS ESTOS FENÓMENOS LUMINOSOS EN GENERAL (FLUORESCENCIA, FOSFORESCENCIA, ETC.), Y SU RELACIÓN CON LA RADIOACTIVIDAD, por E. Piñerúa Álvarez.

Para explicar los fenómenos de radiación observados hasta ahora en el *radio* y sus congéneres, se han ideado numerosas hipótesis, algunas muy interesantes, pero que en realidad carecen de sólido fundamento.

Estamos aún en el período analítico ó experimental, y las observaciones y experiencias realizadas son insuficientes, á nuestro juicio, para dar una explicación verdaderamente científica de dichos fenómenos.

Sabemos que existen numerosos cuerpos que, por influencia del calor, de la luz, de la electricidad, de las acciones llamadas mecánicas, etc., etc., emiten durante un tiempo más ó menos largo radiaciones en todo ó en parte análogas á las producidas por el *radio*. Y sabemos también que las múltiples causas antes mencionadas se van reduciendo á una sola: *la afinidad química*.

Durante mucho tiempo se ha creído y afirmado que las radiaciones luminosas (fosforescencia) producidas por el sulfato de *quinina* y por la *esculina*, cuando estas substancias se hallan en ciertas condiciones físico-químicas, y las emitidas durante las noches de estío en los países cálidos por las montañas ó terrenos constituídos, en parte al menos, por rocas ó minerales fosforescentes, tenían por única causa física el calor y la luz solares, ú otras radiaciones no sensibles de longitudes de onda variadas, que atraviesan continuamente el espacio y actúan sobre dichos cuerpos.

En la actualidad se han desechado, ó no tienen valor alguno, estas afirmaciones vagas, tan inciertas como poco satisfactorias.

En lo tocante á las fosforitas, por ejemplo, nosotros hemos descubierto recientemente que el fenómeno de la radiación luminica no es una *fosforescencia física*, sino una *fluorescencia química*.

Calentando las fosforitas de Logrosán, reducidas á pequeños fragmentos, en un crisolito de porcelana de poca altura y gran

superficie, se observa en la obscuridad, á una cierta temperatura óptima (rojo obscuro), una fluorescencia *verdosa* no muy intensa.

Con el fin de inquirir la causa ó causas de este fenómeno y explicarlo satisfactoriamente, las experiencias que hemos hecho y los resultados obtenidos son los siguientes:

Para averiguar á qué grupo de reacciones químicas (hidrataciones, deshidrataciones, oxidaciones, reducciones, carbonataciones, transformaciones alotrópicas é isoméricas, etc.) corresponde la que origina dicha luminosidad (1), practicamos *numerosas y muy variadas experiencias*, observando que al agitar el crisol caliente en el aire la fluorescencia se aviva, y más todavía cuando se dirige sobre la superficie del mineral una corriente de oxígeno, adquiriendo sobre todo un brillo extraordinario al agregarle—estando aún al rojo—unas laminitas de clorato potásico: el fenómeno es entonces de una gran belleza (2). Y al contrario, vimos que la fluorescencia desaparecía cubriendo el crisolito con campanas llenas de nitrógeno ó anhídrido carbónico, ó mejor dirigiendo sobre él corrientes de estos gases, y más rápidamente aún si agregábamos á la fosforita cuerpos capaces de impedir su oxidación, como, por ejemplo, ácido oxálico.

Podemos llamar, por lo tanto, en este caso *excitantes fotogénicos* al oxígeno y á los cuerpos que le producen en las condiciones requeridas, y *anuladores fotogénicos* á todos aquellos que, impidiendo la oxidación, anulan la *actividad radiante* del cuerpo, apareciendo éste *inactivo*.

También hemos observado que agregando sucesivamente al *cuerpo activo* (fosforita calentada) cantidades cada vez mayo-

(1) Nosotros partimos de la hipótesis que consiste en suponer *que todo fenómeno de este género es de origen químico*.

(2) Al observar que aumentaba la brillantez del fenómeno cuando se dirigía sobre el mineral calentado una corriente de oxígeno, he supuesto que agregándole cuerpos productores de dicho gas también debía ser más intensa la fluorescencia.

Hemos adicionado á diferentes porciones del mineral, estando el crisol al rojo, peróxido de bario, persulfatos sódico y amónico, peróxido de cobalto, peróxido de cério y otras sustancias oxidantes, notando, por fin, que el *clorato potásico* era la más conveniente.

Este modo operatorio lo hemos empleado sin precedente alguno por nosotros conocido.

res de un *cuerpo inactivo*, v. gr. sílice, la actividad del primero disminuye, hasta que por fin desaparece.

Resultando, en consecuencia, que existen *excitadores*, *debilitadores* y *anuladores* de la actividad radiante de las fosforitas, cuya causa especial química es, como vemos, una *oxidación*.

Tratando después de inquirir qué cuerpo ó cuerpos podrían ser *los que se oxidan*, hemos efectuado el análisis cualitativo de estas fosforitas, que podemos llamar *fotogénicas*, resultando que contienen *manganeso* al estado de silicato y carbonato manganosos, cuyo metal se hace sensible calentándolas al rojo con peróxido de bario y con clorato potásico, obteniendo de este modo, en el primer caso, un producto teñido de verde por el mangano de bario, que se vuelve violáceo por la acción del ácido nítrico, y en el segundo, una materia coloreada de rojo, que se descolora rápidamente en entrambos casos por un soluto de gas sulfuroso.

Y nos hemos inclinado á creer que el manganeso difundido por toda la masa del mineral sería acaso el principal cuerpo productor de la fluorescencia, entre todos los oxidables que hemos hallado, teniendo en cuenta el papel tan importante que desempeña, no sólo como agente fijador del oxígeno por las tierras, sino también en todos los fenómenos de oxidación de los seres vivos, vegetales y animales (oxidadas) (1).

Sólo faltaba ahora, para dar una prueba terminante y clara de que el manganeso es el agente productor de la luminiscencia, averiguar las cantidades en peso de los compuestos manganosos que contienen estas *fosforitas* y obtener un producto artificial fluorescente, de cuyos trabajos tendremos el honor de informar á esta *Corporación*.

Pero como ensayo preliminar explorativo hemos agregado á cien gramos próximamente de cenizas de huesos en polvo fino una pequeña cantidad (indeterminada) de cloruro de calcio, sílice y fosfato manganoso precipitado, y á otra porción de dichas cenizas, también con cloruro cálcico y sílice, carbonato manganoso en vez de fosfato.

Después de hacer la mezcla lo más homogénea posible tritándola en un mortero de porcelana, hemos agregado agua al polvo fino resultante para conseguir su adherencia, y la pasta

(1) Influencia de las oxidadas en la coloración de las flores y de los frutos y en la maduración de éstos, por E. PIÑERÚA.—Trabajo inédito.

húmeda la pasamos después por un tamiz de tela metálica con el fin de granularla, secándola luego á una temperatura baja. Así hemos obtenido un producto que permite el fácil acceso del aire y, por lo tanto, la oxidación (1).

Operando con esta mezcla artificial del mismo modo que anteriormente con la fosforita de Logrosán, hemos tenido la satisfacción de *ver reproducido el fenómeno de la fluorescencia*, aunque menos intenso, resultando más duradero, como era de esperar, con la mezcla en que entra el fosfato manganoso que con la que contiene el carbonato.

El fenómeno es debido, *en parte al menos*, á la oxidación de los *compuestos manganosos primitivos* contenidos en la fosforita, ó á la de los *productos de su descomposición térmica* (2).

Sometimos á la acción del calor en un crisol de porcelana el carbonato y el fosfato manganosos debajo de una capa de sílice, y con el producto *azul-verdoso* resultante, sin mezcla de ninguna otra substancia, procedimos como con la fosforita, observando el fenómeno de la luminiscencia, pero de mucha menos duración, cuyo resultado se explica teniendo en cuenta que el producto se oxida con demasiada rapidez, llegando á inflamarse cuando se agrega clorato potásico.

Obtuvimos un *óxido manganoso verde, muy denso, brillante y cristalino*, calentando al rojo el *carbonato manganoso* en un tubo de vidrio de Jena atravesado por una corriente de hidrógeno.

De los resultados conseguidos trabajando con este nuevo producto fotogénico y con la *cuprita* ú óxido cuproso—que no son menos interesantes—informaremos oportunamente á esta *Sociedad*.

Pero después de lo que acabamos de manifestar, se comprende cuán fácil ha de ser ahora la *obtención directa* de produc-

(1) Hemos procedido de este modo, porque calentando la fosforita *concuasada* ó en *polvo grueso* la fluorescencia era más intensa y de mayor duración que estando en *polvo fino*, porque en este caso se dificultaba el acceso del aire.

(2) No afirmamos que *sólo á la oxidación de los compuestos del manganeso se debe la fluorescencia de las fosforitas*, porque existiendo en este mineral cantidades relativamente grandes de otros *compuestos metálicos oxidables* (erythrina terrosa y lavendulana), es preciso todavía averiguar el papel, acaso importante, que desempeñan en la producción de dicho fenómeno.

tos artificiales fluorescentes, *con el auxilio del calor*, mediante la simple *adición en frío de substancias fotogénicas* á otros cuerpos *inactivos* adecuados, ora solos, ora mezclados con *excitadores* ó *moderadores* del fenómeno químico generatriz.

Como *substancias fotogénicas por oxidación con el concurso del calor*, debemos considerar á todas aquellas que por la influencia de dicho agente pasan de un grado de oxidación inferior á otro superior, ó que pierden oxígeno á una cierta temperatura y lo recobran al enfriarse, ó que hallándose en presencia de otros cuerpos los oxidan con cierta lentitud, etc., etc.

Y si fuera posible hallar uno ó varios cuerpos que agregados á dichas mezclas promovieran la descomposición á una temperatura más elevada, pero próxima, de los compuestos formados antes á otra más baja, resultaría un fenómeno luminoso casi continuo ó con intervalos muy pequeños de luz y obscuridad entre ciertos límites termométricos.

Fenómenos análogos de fluorescencia química, con el concurso del calor, son los observados por otros experimentadores en el *ácido bórico* y el *sulfato de quinina*, que, como sabemos, dependen de la *hidratación* de estos compuestos *deshidratados* antes por la acción térmica, bastando, como nosotros lo hemos efectuado, calentar el sulfato de quinina durante quince ó veinte minutos en una estufa á una temperatura de 130 á 140° y luego extenderlo sobre un papel de filtro *húmedo* para ver en la obscuridad el brillante fenómeno de la fluorescencia de este cuerpo.

Siendo importante recordar que las radiaciones emitidas por estas substancias no sólo impresionan la retina y las placas fotográficas de bromuro argéntico, sino que atraviesan el vidrio y descargan un pequeño electrómetro de hojas de oro.

Todos estos fenómenos de fluorescencia química producidos por los cuerpos al *hidratarse*, creemos que son susceptibles del mismo grado de generalización que los anteriores. Así que nos parece relativamente fácil, mediante la adición de substancias excitadoras ó moderadoras de la hidratación, obtener numerosas mezclas fluorescentes.

Promoviendo la *descomposición química* de muchos cuerpos se han producido también radiaciones luminosas, siendo entre todos los estudiados el más notable el glucósido del castaño de Indias, la *esculina*, que saponificado por una solución alcohólica de potasa cáustica (2 ó 3 c. c. de la solución saturada) *emite luz*

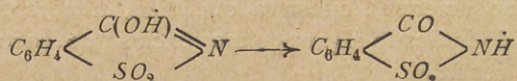
durante 18 horas, observándose la luminosidad, sin modificación sensible, entre límites de temperatura comprendidos entre 100° y - 18° C., bastando 0,00001 gr. de dicho cuerpo para producir el fenómeno.

La simple *trituration* (acciones mecánicas) del valerianato de quinina y del éter salicílico del acetil. p. amido fenol basta también, para que al descomponerse éstos cuerpos produzcan brillantes radiaciones luminosas que actúan sobre las placas fotográficas.

Y, finalmente, durante las *transformaciones isoméricas* se producen asimismo fenómenos de fluorescencia.

Comprimiendo entre dos láminas de vidrio, hasta que se rompen, *cristales de sacarina comercial*, se observa la producción de luz y de radiaciones, que, según Armstrong y Lowry, tienen las propiedades de los rayos Röntgen (1).

Mediante la acción mecánica se determina un *cambio químico*, transformándose una forma *labil* aprisionada en los cristales de sacarina comercial en otra *estable isomérica*



cuyos isómeros pueden existir en una disolución en ciertas condiciones de equilibrio.

Numerosas son, por último, las sustancias sólidas, líquidas y gaseosas, inorgánicas y orgánicas, que presentan fenómenos de fosforescencia y fluorescencia químicas *con el concurso de la electricidad y con el de la luz*, como, por ejemplo, algunos *sulfuros minerales*; pero como el proceso químico especial en estos cuerpos es muy complejo, no se halla todavía bien estudiado.

Vemos, pues, que la actividad radiante térmica (1), eléctrica, luminosa, etc., etc., originada por transformaciones químicas de gran número de cuerpos minerales y orgánicos, es un hecho comprobado por la experiencia, aunque dichas radiaciones no han sido estudiadas aún con el detenimiento que merecen.

Lo que llama la atención en el *radio* y sus congéneres es la

(1) *Physikalisch-chemisches Centralblatt*.—Bd. I.—No. 1.—Pág. 21.—15 Dezember 1903.—Berlín.

(1) Las radiaciones térmicas son tan considerables durante la oxidación de algunos cuerpos, que bastan para fundir el *romo* (3.000°).—H. Goldschmidt.

continuidad del fenómeno y, sobre todo, la supuesta espontaneidad de las radiaciones, sin modificación sensible de sus propiedades.

Pero que no se observan cambios en sus propiedades, es un hecho ya negado por algunos químicos y físicos eminentes, como Heydweiller, Crookes, Thomson y otros.

Nosotros creemos que está próximo el día en que ha de descubrirse que el radio y cuerpos análogos experimentan una serie de transformaciones químicas ó físico-químicas reversibles, reaccionando acaso con alguno ó algunos de los cuerpos existentes en el medio en que se hallan, ó consigo mismos, y cuyas transformaciones servirán de base ó fundamento para explicar todas sus propiedades, sin alterar en nada los principios fundamentales de las ciencias físicas.

Y esto no excluye la hipótesis de la supuesta disociación interatómica de estos cuerpos en *subátomos* ó *urátomos*, que podrá servir para explicar su actividad físico-química especial.

Si el precio elevadísimo de los productos radiferos de grande actividad no hiciera difícil su adquisición, hubiera emprendido en el sentido indicado algunas experiencias que hasta ahora no he podido realizar.

(Laboratorio de Química general de la Facultad
de Ciencias de la Universidad Central.

RÁFAGAS LUMINOSAS DE LOS SULFUROS DE CALCIO FOSFORESCENTES, por José Muñoz del Castillo.

No hace aún un año que sir W. Crookes dió á conocer, á la par que su *espinlariscopio*, el fenómeno del *centelleo* del sulfuro de zinc fosforescente por la acción del Radio: son más recientes (Octubre de 1903) los experimentos de H. Becquerel sobre la fosforescencia centellante que presentan otras sustancias, como el platino-cianuro de Bario, el diamante en polvo, etc., sometidas igualmente á los rayos del mencionado elemento radioactivo; y el último trabajo que conocemos sobre el particular, de Th. Tommasina, relativo á la reavivación del centelleo por las descargas eléctricas, lleva fecha todavía algo posterior.

En el orden teórico, diríamos, una evolución completa de la