

LA REACCIÓN COLORADA DEL SULFOCIANATO POTÁSICO, *por*
José R. Carracido.

Señálase en todos los libros de Química como una de las reacciones más sensibles de las sales férricas la coloración roja de sangre arterial que con ellas produce el mencionado reactivo, pero también se suele advertir que con el ácido nítrico se produce la misma coloración, aunque en este caso no es persistente, á la inversa de lo que acontece cuando se forma el supuesto sulfocianato férrico.

Vertiendo en una disolución de sulfocianato potásico ácido nítrico, el líquido queda incoloro en el primer momento, pero muy pronto toma color rosa, el cual aumenta en intensidad hasta llegar al rojo vivo, empezando entonces á desprenderse burbujas gaseosas y sucediendo á este fenómeno el de la descoloración del líquido, que se efectúa de la superficie al fondo hasta aparecer por último con un matiz verdoso á consecuencia de los vapores nitrosos que quedan disueltos.

Disolviendo nitrato potásico en la disolución del sulfocianato y agregando ácido sulfúrico, se observan las mismas fases que en el caso anterior, siendo pequeña la proporción de nitro, porque si es muy crecida, entonces los fenómenos se suceden con tal rapidez que al añadir el ácido el líquido toma inmediatamente color rojo, se produce gran efervescencia y al poco tiempo se descolora.

Vertiendo en un tubo de ensayo sobre el sulfocianato sólido ácido nítrico concentrado, sólo en la cantidad necesaria para emparar la masa cristalina, ésta toma inmediatamente color rosa, que va aumentando hasta el rojo intenso, y llega un momento en que se descompone á la manera de los cuerpos explosivos, desprendiendo gran cantidad de vapores nitrosos, que depositan sobre las paredes del tubo el residuo sólido de la descomposición en forma de costra blanca con manchas amarillas, las cuales por el aspecto parecen de azufre, pero es más probable que sean de persulfocianógeno (1).

Resulta de lo que antecede que el color rojo producido por el ácido nítrico es consecuencia de un proceso de oxidación que va

(1) Véase en el *Dictionnaire de Chimie* de Würtz, t. II, p. 781, las condiciones de formación y la bibliografía del persulfocianógeno.

aumentando la intensidad de aquél hasta llegar á un punto en que el curso del proceso descolora el líquido.

Conceptúo muy probable que el color rojo que producen las sales férricas con el sulfocianato sea consecuencia de un fenómeno de oxidación y no de formarse el sulfocianato férrico.

La disolución diluída del acetato férrico, é igualmente las de otras sales del mismo cation y de ácido orgánico, no producen con el mencionado reactivo el color rojo; pero éste aparece inmediatamente vertiendo en el líquido ácido nítrico ó clorhídrico, y uno de los modos de aumentar la sensibilidad del sulfocianato como revelador de las sales en general es añadir ácido clorhídrico, de lo cual se infiere que el cloruro es la forma óptima en que la reacción se produce.

Según experimentos de Spring (1), el cloruro férrico $Fe^2 Cl^6$ al disolverse en el agua se ioniza en esta forma $Fe^2 Cl^4$, Cl^2 , y á gran dilución llega á descomponerse en $Fe^2 Cl^4 + Cl^2$, de lo cual resulta que emplear cloruro férrico es equivalente á emplear cloro, ó lo que es lo mismo, un oxidante indirecto; y como por otra parte es sabido que el agua de cloro (lo mismo que el bióxido de hidrógeno) produce la coloración roja al actuar sobre disoluciones concentradas del sulfocianato, nada tiene de absurdo referir dicha coloración al poder oxidante de la sal férrica, y este supuesto lo corrobora el hecho de que el líquido sea descolorado por un reductor como el ácido oxálico, no pudiendo atribuir esto á la conversión de la sal férrica en ferrosa, porque el ferrocianuro precipita en el líquido azul de Prusia.

La diferencia de que la coloración producida por las sales férricas sea persistente, contrastando con la fugacidad de la producida por el ácido nítrico, en nada se opone á la conclusión precedente, porque en la extensa escala de los oxidantes unos se quedan cortos y otros se exceden en su acción, según la capacidad de la substancia sobre que actúan para ser oxidada, correspondiendo á cada caso determinados cuerpos de la escala, como acontece en la investigación del indican urinario, que empleando el hipoclorito cálcico se corre el riesgo de que el indigo azul sea destruído por un exceso de cloro, lo cual no sucede empleando el cloruro férrico como aconseja Obermayer, que oxida el indican sin llegar á la destrucción del indigo resultante.

(1) *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique*, 1897, t. XXXIV, página 255.

Estas observaciones reclaman la prueba plena de un trabajo experimental en el que se investiguen la composición del cuerpo rojo formado por el cloruro férrico y la del formado por el ácido nítrico y los oxidantes al actuar sobre el sulfocionato, trabajo que prometo realizar más adelante; pero á reserva de lo que la experiencia sancione, creo que los hechos expuestos compelen á ver en la reacción colorada del sulfocianato un fenómeno de oxidación y no la formación de un compuesto férrico.

RÁFAGAS LUMINOSAS DE LOS SULFUROS FOSFORESCENTES DE ESTRONCIO Y DE BARIO, por José Muñoz del Castillo.

Continuamos hoy dando cuenta á la Sociedad de nuestros experimentos sobre ciertas ráfagas luminosas que desprenden los sulfuros alcalino-térreos fosforescentes en las circunstancias operatorias que describimos al hacernos cargo del fenómeno en los sulfuros de Calcio; y son adjuntos dos cuadros que resumen los resultados relativos á los de Estroncio y Bario de nuestra actual colección (1).

He ampliado el experimento del Sr. Amaro, que mencioné en la nota anterior, con este otro: elevada la temperatura del tubo hasta cerca de 100°, manteniéndolo en la estufa próximamente una hora, el sulfuro no fosforece. Y precisa, para que adquiriera débil luminosidad apreciable, llegar á las cercanías de 140°.

En el estado que comprende los sulfuros de Estroncio hemos añadido una casilla de coeficientes de frotamiento convencionales, imaginando la violencia de la manipulación dividida en cuatro grados, 1, 2, 3, 4, en el orden de mayor suavidad á mayor fuerza. Y para las ráfagas mantenemos su clasificación en *nulas, débiles, buenas y brillantes*; habiendo dejado de consignar, antes y ahora, el dato de *escasas, abundantes y numerosísimas*, por razones análogas á las que nos han hecho prescindir de las fechas de preparación de las materias ensayadas.

En conjunto parece resultar que el fenómeno se presenta mejor en el Estroncio, después en el Calcio y menos en el Bario; pero dado nuestro propósito de abstenernos por ahora de toda inducción sobre los hechos, ni aun á tan provisional observación queremos atribuir el carácter de consecuencia.

(1) La muestra final de sulfuro de Calcio señalada, en la pág. 145 del número 12 de la Revista, como 5 (p), es la 5 (p) *bis*; rectificación que eleva á 38 los ejemplares que debemos y agradecemos á la bondad de nuestro consocio Sr. Mourelo.

Ejemplares.	Materias activantes.	Datos de obtención.	Estructura.	Coefficientes de frotamiento.	Ráfagas.
Tipo 20 (s)...	Subnitrate de Bi.....	Proced. Mourelo.....	Polvo.....		Brillantes.
1 (s)...	Cloruro de Torio.....	Idem.	Escoriforme.....	2	Buenas.
2 (s)...	Carbonato manganoso.....	Idem.....	Polvo.....	1	Brillantes.
3 (s)...	Sulfato manganoso.....	Idem.....	Idem aglomerado...	1	Idem.
4 (s)...	Sulfato estróncico.....	Del hiposulfito de Sr...	Granitos.....	2	Idem.
5 (s)...	Idem.....	Del SrS con CaS.....	Polvo grueso.....	2	Buenas.
6 (s)...	Permanganato potásico.	Proced. Mourelo.....	Escoriforme blanda.	3	Idem.
7 (s)...	Ácido silícico.....	Idem.....	Idem.....	2	Idem.
8 (s)...	Óxido de Uranio	Idem.....	Idem.....	2	Idem.
9 (s)...	Ácido arsenioso	Idem.....	Idem.....	3	Idem.
8 (p)...	Óxido de Bismuto.....	Idem.....	Idem dura.....	4	Brillantes.
9 (p)...	Ácido arsenioso.....	Idem.....	Idem blanda.....	2	Idem.
10 (p)...	Sulfato de U=0,001 %.	Idem.....	Idem algo dura.....	3	Buenas.
11 (p)...	Cloruro de U=0,001 %.	Idem.....	Idem dura.....	2	Idem.
12 (p)...	Óxido amarillo de U... ..	Idem.....	Granos blandos.....	2	Idem.
25 (s)...	Cloruro manganoso	Idem.....	Polvo.....	4	Débiles.

Sulfuros fosforescentes de Estroncio, del Profesor señor Mourelo.

Observaciones.—1.^a—El fenómeno de las ráfagas se presenta, en general, mejor en estos sulfuros que en los de Calcio.

2.^a—Los ejemplares duros, al partirse, ofrecen chispitas luminosas, también en general, y muy especialmente el 1 (s).

3.^a La excitación previa á luz difusa, tan leve que no determine luminiscencia visible, es factor importante.

4.^a El coeficiente de frotamiento 1, en las muestras 3 (s) y 2 (s), es exagerado, pues la simple remoción determina la aparición de ráfagas. En algunos casos éstas disminuyen al aumentar la violencia del frotamiento.

Ejemplares.	Substancias activantes.	Datos de obtención.	Estructural	Ráfagas.
10 (s) . . .	Sulfato bórico	Proced. Mourelo.	Polvo	Nulas.
11 (s)	Óxido de Bismuto	Idem	Idem	Idem.
12 (s)	Idem en exceso	Idem	Grano grueso blando	Débiles.
13 (s)	Óxido de Bismuto	Proced. Verneuil	Idem algo duro	Nulas.
14 (s)	Ácido arsenioso	Proced. Mourelo	Escoriforme duro	Débiles.
15 (s)	Óxido de Bi al 0,005 %	Idem	Idem	Nulas.
16 (s)	Idem al 0,001 %	Idem	Idem	Idem.
17 (s)	Carbonato manganeso	Idem	Grano grueso blando	Idem.
18 (s)	Sulfato bórico	Obtenido al rojo blan- co resplandeciente	Escoriforme algo duro	Débiles.
Tipo 19 (s)	Subnitrate de Bismuto	Proced. Mourelo	Masa blanda	Buenas.
24 (s)	Cloruro manganeso	Idem	Polvo	Nulas.

Muestras de sulfuros fosforescentes de Bario, del Prof. señor Mourelo

Observaciones.—1.^a—Los presentes resultados corresponden, en los siete casos de ráfagas nulas, al frotamiento de los sulfuros inactivos, y activados ligeramente a la luz difusa, y activados hasta luminiscencia; habiéndose notado en los cuatro restantes la influencia favorable de una excitación insuficiente para promover fosforescencia perceptible.

2.^a—Análogamente, en los casos de ráfagas nulas, se han ensayado los frotamientos 1, 2, 3, 4; en el de la muestra 12 (s) el coeficiente ha sido 4; en el de la 14 (s) y en el de la 18 (s) ha sido 3; y 2 en el del sulfuro tipo.

3.^a—Los datos relativos a la obtención y a las materias activantes de estas 11 muestras, como de las 27 anteriores, fueron suministrados por el Sr. Mourelo al hacernos entrega de su generoso donativo.