

de los libros de bordo y de los anales de la marina militar de Inglaterra los casos de destruccion de los navíos y flotas de S. M. Británica causada por el rayo.

A los referidos documentos se han agregado las tres experiencias, acompañadas de figuras, con objeto de patentizar: 1.º que la descarga eléctrica sigue siempre la direccion de menor resistencia; 2.º que en una serie continúa de conductores que van de alto á bajo, las prolongaciones momentáneas y parciales de algunos no desvian de ningun modo la electricidad del camino trazado por las partes en contacto; 3.º que cuando se usan cadenas movibles de pararrayos, pueden tomar en ciertas maniobras una postura ó configuracion tal que dejen de ser el camino de menor resistencia, y por consiguiente el rayo descargará en el marinero que ejecuta las operaciones indicadas ó bien en el navío.

QUÍMICA.

Trabajos sobre el azufre; por MR. BERTHELOT.

(L'Institut, 21 enero 1857.)

En todos tiempos ha sido objeto preferente de las experiencias de los químicos el estudio del azufre. Las propiedades físicas de este cuerpo, los compuestos diversos que origina, la facilidad con que se une á las demás sustancias y puede separársele luego de sus combinaciones, los varios estados, en fin, bajo los cuales se presenta, hacen del azufre una sustancia verdadero tipo. Desde los alquimistas hasta nosotros, casi siempre se ha estendido á un sinnúmero de fenómenos análogos cada resultado que daba el exámen del azufre, ilustrando las teorías generales de la química.

Empieza Mr. Berthelot su escrito recapitulando los hechos que se conocen respecto de los estados del azufre: preséntase con efecto este cuerpo, á pesar de su naturaleza sencilla y su identidad química, bajo aspectos diversísimos, segun las condiciones de su preparacion y las influencias á que se le

sujeta. Cuándo se nos ofrece en forma de cristales octaédricos derivados del prisma romboidal recto; cuándo en la de prismas romboidales oblicuos; se le puede obtener, ya en la utricular, ya como una materia amorfa é insoluble en el sulfuro de carbono; suele afectar el estado de azufre blando más ó menos líquido y elástico, frecuentemente emulsionable en el agua, á veces de color rojizo. Pueden producirse estos diversos estados por influjo de una temperatura elevada, seguida de un enfriamiento más ó menos repentino. Desprendido el azufre de sus combinaciones por los reactivos, puede afectar esta misma diversidad de propiedades.

Entre estos estados tan desemejantes, y que van al infinito casi, ¿existen algunos fundamentales, estables, á los cuales deban referirse todos los demás? Caso de existir, ¿presentan alguna relacion constante con la naturaleza de las combinaciones de que se puede desprender el azufre? Esto es lo que ha tratado de averiguar Mr. Berthelot por la esperiencia.

I. *Estados del azufre.* Entre todos los estados del azufre he distinguido dos esenciales, dice el autor de estos trabajos, límites estables á que pueden reducirse todos los demás, á saber: el azufre octaédrico ó azufre electro-negativo, que desempeña el papel de elemento comburente; y el azufre electro-positivo ó combustible, amorfo, y en general insoluble en los disolventes propiamente tales. El estudio de estos dos estados simplifica el de las combinaciones sulfurosas, reduciéndolas á una oposicion fundamental. Si no son únicos, por lo menos todos los demás, que varían al infinito, son intermedios, transitorios, y pueden referirse á aquellos dos principales sin duda alguna. En efecto, al azufre octaédrico se refieren dos estados menos estables: el azufre prismático y el azufre blando de los polisulfuros, trasformables ambos en azufre octaédrico por influjo del tiempo solo. Estas tres variedades son solubles en el sulfuro de carbono. El azufre electro-positivo se puede obtener dejando libre el azufre que entra en las combinaciones oxigenadas, cloruradas y bromuradas: el azufre del cloruro y del bromuro forma el estado límite más estable; es amorfo é insoluble en los disolventes propiamente tales (agua, alcohol, eter, sulfuro de carbono).

Al azufre electro-positivo se refieren otras tres variedades menos estables:

1.^a El azufre blando de los hiposulfitos, soluble en el sulfuro de carbono, pero que se va haciendo insoluble con solo irse evaporando el disolvente. El azufre blando obtenido por influjo del calor, y el que proviene de mezclar sulfuro con hiposulfito (accion de los álcalis en el azufre), se pueden mirar como una mezcla de ambas especies de azufre blando, correspondiente á ambos estados del azufre.

2.^a El azufre insoluble obtenido agotando la flor de azufre, ya con alcohol, ya con sulfuro de carbono.

3.^a El azufre insoluble obtenido por influjo del calor, agotando el azufre blando con sulfuro de carbono. Esta última variedad es la menos estable de todas; basta hacerla hervir con alcohol unos cuantos minutos, para trasformarle enteramente, casi por accion de contacto, en azufre cristallizable, soluble en el sulfuro de carbono.

El color de estas diversas variedades está entre el amarillo de limon y el rojo subido; depende de las circunstancias de su produccion, y tambien á veces de algunos restos de sustancias estrañas. Distínguense estas variedades entre sí por la facilidad mayor ó menor que tienen de trasformarse en azufre soluble y cristallizable, tanto por influjo de una temperatura de 100° como por el contacto de diversos cuerpos, v. g., los álcalis y sus sulfuros, el hidrógeno sulfurado y el alcohol, á la temperatura ordinaria. Todas estas variedades de azufre amorfo se pueden referir á la fundamental más estable, manteniéndolas frias en contacto con el cloruro de azufre, el bromuro de azufre, el iodo, y aun hasta cierto punto con el ácido nítrico humeante. Se trasforman enteramente en azufre octaédrico sometiéndolas á fusiones y á sublimaciones reiteradas; volviéndolas á precipitar luego de disolverlas en un álcali ó en un sulfuro alcalino; manteniéndolas, en fin, algunas semanas en contacto con una disolucion de potasa á la temperatura ordinaria. El azufre prismático parece ser, en ciertos casos, uno de los términos intermedios de esta transformacion.

En resúmen, todas las formas del azufre se reducen á dos

estados esenciales, el azufre electro-positivo, amorfo é insoluble, y el azufre electro-negativo ó azufre octaédrico: este segundo estado es el mas estable.

Los resultados precedentes representan los estados del azufre independientemente de las circunstancias en que se origina; resta definir la relacion que presentan estos estados con las combinaciones de que puede estraerse el azufre.

II. El primer punto que ocurre aclarar es la existencia de una relacion constante entre el azufre y los compuestos de que deriva. Por un lado, el estado del azufre desprendido de una combinacion es independiente del agente empleado para desprenderlo, con tal que este agente no sea alcalino ni oxidante, y que se ejerza su accion *rápidamente* y sin notable desprendimiento de calor; por otro lado, el estado del azufre desprendido de una combinacion es independiente del estado del azufre con que se la ha podido formar. He combinado sucesivamente á la temperatura ordinaria azufre perteneciente á las diversas variedades con los cuerpos siguientes: potasa, sulfuros alcalinos, ácido sulfúrico anhidro, sulfito de sosa, bisulfito de potasa, bromo, iodo. El azufre desprendido de todas estas combinaciones presenta un estado constante, é independiente de su estado primitivo.

III. Sentados estos hechos, viene tratar de ligar los estados del azufre con la naturaleza de sus combinaciones. He preparado el azufre con las condiciones, y se ha presentado con las formas siguientes.

1.º *Azufre producido por la accion de la pila.* Si se descompone con la pila una disolucion acuosa de hidrógeno sulfurado, el azufre depositado en el polo positivo es enteramente soluble en el sulfuro de carbono, y cristalizable. La electrolisis del ácido sulfuroso en solucion acuosa y la del ácido sulfúrico monohidratado, dan en el polo negativo un azufre amorfo, é insoluble en el sulfuro de carbono.

2.º *Azufre producido por la descomposicion de un compuesto sulfurado.* El azufre que resulta de la descomposicion espontánea del polisulfuro de hidrógeno (preparado con un polisulfuro alcalino *puro*) y del polisulfuro de calcio, es enteramente soluble en el sulfuro de carbono, y cristalizable en

octaedros. Lo mismo sucede con el azufre que se forma al descomponerse por los ácidos los polisulfuros *puros* de sodio y de ammonio. Se obtiene por lo contrario azufre amorfo é insoluble descomponiendo por el agua ó por el ácido clorhídrico el hiposulfito de sosa, el tritionato de potasa, el tetrationato de sosa, el ácido pertatiónico, el cloruro de azufre, el cloro-sulfuro de carbono, el bromuro de azufre y el ioduro de azufre.

3.º *Azufre producido por la reaccion reciproca del hidrógeno sulfurado y de los ácidos sulfúrico y sulfuroso.* Este azufre es como el que resulta de la descomposicion de los compuestos tiónicos. Sabido es además que los ácidos tiónicos se originan al verificarse la reaccion del ácido sulfuroso por el hidrógeno sulfurado. El azufre que se forma con estas condiciones se puede considerar que ha provenido de una oxidacion incompleta, conforme á los hechos que se van á citar.

4.º *Azufre producido con condiciones oxidantes.* Si se inflama hidrógeno sulfurado ó sulfuro de carbono de suerte que haya una combustion incompleta, se obtiene azufre amorfo é insoluble. Cualquier compuesto sulfurado capaz de dar azufre (compuestos tiónicos, hidrógeno sulfurado, polisulfuros de hidrógeno, de ammonio, sulfuros de arsénico, de cobre), tratado por el ácido nítrico humeante, da azufre amorfo de la variedad más estable. Tambien resulta azufre amorfo de la reaccion del hidrógeno sulfurado con el sulfato de peróxido de hierro, y con una mezcla de bicromato de potasa y ácido sulfúrico.

Merece notarse la formacion del azufre electro-positivo ó combustible con condiciones oxidantes: prueba que el azufre, al producirse, toma el estado que tendrá en la combinacion oxigenada que propende á formar. Sabido es que el oxígeno electrizado ú ozono preparado con el fósforo, da margen á igual advertencia. Este hecho está conforme del todo por otra parte con las diversas acciones de contacto arriba apuntadas al hablar de los estados del azufre: con efecto, por influjo del cloruro de azufre, del bromuro de azufre, del iodo, del ácido nítrico, cuerpos todos que obran por contacto, vienen á referirse todas las diversas variedades de azufre amorfo á

la más estable; esto es, á la que parece existir, bien en el cloruro y el bromuro de azufre preexistente, bien en el ácido sulfúrico que propende á formarse por la accion oxidante del ácido nítrico. Al contrario, por influjo de los álcalis, de los sulfuros alcalinos, del hidrógeno sulfurado, sustancias que unas contienen azufre comburente y otras propenden á hacerle desempeñar el papel de tal, se refieren por accion de contacto las diversas variedades de azufre amorfo al estado de azufre octaédrico ó azufre comburente electro-positivo.

Confirman la interpretacion de estos fenómenos varias observaciones relativas á la desigual facilidad con que se unen las diversas variedades de azufre con los metales y otras sustancias; citaré en particular la siguiente: el azufre electro-positivo se disuelve facil y rápidamente en el bisulfito de potasa, mientras que el azufre octaédrico ó electro-negativo no lo hace sino con suma lentitud y en cortísima proporcion; pues bien, el compuesto que propende á formarlo es trilionato de potasa, el cual corresponde al azufre electro-positivo.

Todos estos hechos concurren á dar una misma conclusion general, á saber; que los estados del azufre libre están ligados con el papel que desempeña en sus combinaciones: todos estos estados se pueden referir, cual llevamos dicho, á dos variedades fundamentales correspondientes al doble papel del azufre; si desempeña el azufre el papel de elemento electro-negativo ó comburente, análogo al cloro, al oxígeno, se manifiesta bajo forma de azufre cristalizado, octaédrico, soluble en el sulfuro de carbono; si, por lo contrario, desempeña el papel de elemento electro-positivo ó combustible, análogo al hidrógeno y á los metales, se manifiesta bajo forma de azufre amorfo, insoluble en los disolventes propiamente tales.

Presentan pues estas observaciones un ejemplo más de las relaciones que existen entre los fenómenos químicos y los eléctricos; demuestran la existencia de estados permanentes múltiples que puede tomar un cuerpo simple por influjo de las fuerzas eléctricas actuantes en el momento mismo de quedar libre el cuerpo simple. La formacion del ozono (oxígeno electro-negativo), y casi todos los hechos atribuidos al *estado naciente*, provienen sin duda de una causa análoga. Sea lo

que fuere, el azufre manifiesta un tipo más completo y mejor caracterizado de esta clase de fenómenos.

No es menos notable la analogía que existe entre los estados permanentes del azufre desenvueltos por la acción del calor, y los que adquiere al formarse por influjo de la electricidad; establécese así un nuevo vínculo entre estas dos clases de fenómenos, tanto más importante cuanto que se repite al estudiar otra sustancia simple, el selenio, y acaso también el fósforo, como paso á ver de demostrar.

IV. Bien conocidos son los caracteres que entrelazan al azufre con el selenio; ambos cuerpos simples forman compuestos muy análogos, y por lo común amorfos. Sábese que se repiten también estas semejanzas en las modificaciones que experimenta el selenio por influjo del calor, y en diversas variedades del selenio, cristalizables unas y solubles en el sulfuro de carbono, amorfas é insolubles otras. Sábese asimismo que el selenio desprendido de sus combinaciones, no presenta siempre iguales propiedades; el selenio procedente de los seleniuros alcalinos, v. g., es cristizable, al paso que el selenio sacado del ácido selenioso es amorfo y vítreo. Sin entrar en los detalles de estos diversos estados, poco conocidos aún, me he concretado á descomponer con la pila el ácido selenhídrico y el ácido selenioso hasta obtener selenio, cuándo en el polo positivo, cuándo en el negativo. Ahora bien, el selenio desprendido en el polo positivo durante la electrolisis del ácido selenhídrico, es soluble en el sulfuro de carbono en totalidad ó poco menos. Por lo contrario, el selenio desprendido en el polo negativo durante la electrolisis del ácido selenioso, es insoluble en gran parte en el sulfuro de carbono, y la porción disuelta al principio se convierte, por el hecho solo de la evaporación, en casi enteramente insoluble, lo mismo sobre poco más ó menos que el azufre de los hiposulfitos. Los hechos son enteramente parecidos á los que se han observado durante la electrolisis de los ácidos del azufre; demuestran también la existencia de dos variedades de selenio, una electro-negativa y otra electro-positiva.

Los diversos estados que toma el fósforo por influjo del calor, á saber, el fósforo rojo amorfo, insoluble en el sulfuro

de carbono, y el fósforo blanco, cristalizable, soluble en el sulfuro de carbono, son análogos también á los que toma el azufre por el mismo influjo. Por razón de circunstancias accesorias no se puede desgraciadamente desprender por electrolisis el fósforo de las combinaciones en que desempeña un papel antagonista; pero merece notarse que se puede formar el fósforo rojo por influjo del iodo, del bromo y del cloro; que también se origina de la combustión incompleta del fósforo y del hidrógeno fosforado. Y estas condiciones son enteramente parecidas á algunas de las que median al originarse el azufre amorfo electro-positivo, por lo cual son asimilables ambas sustancias, y se puede mirar con alguna probabilidad al fósforo rojo amorfo insoluble, como análogo al azufre electro-positivo, amorfo é insoluble, y al fósforo blanco soluble y cristalizable, como análogo al azufre electro-negativo soluble y cristalizable.

¿Hasta qué punto se extienden estas analogías entre los estados del azufre, del selenio, del fósforo y aun del oxígeno, á los diversos estados que ha dado el estudio de la mayor parte de los cuerpos metalóides, y especialmente del carbono, el boro y el silicio? No cabe discutir este punto sin entrar en hipótesis prematuras. Me limitaré á notar que el carbono cristalizado se vuelve amorfo por influjo del fuego eléctrico, y que el carbono que se separa del carburo de hierro es cristalizado, fenómenos análogos hasta cierto punto á los que presenta el azufre.

Estas cuestiones son tanto más delicadas cuanto que la mayor parte de los cuerpos simples no se pueden desprender, como el azufre, de sus combinaciones por influjo de acciones débiles y capaces de regularizarse; no pueden tomar fácilmente estados diversos dotados de caracteres marcados y fáciles de comprobar. No todos desempeñan por otra parte alternadamente dos papeles antagonistas tan bien definidos; no todos parecen aptos para manifestar en el estado libre varios estados de equilibrio permanente.

Estas son cabalmente las circunstancias que dan particular interés al exámen del azufre: este cuerpo, el selenio, el oxígeno y el fósforo libre se presentan, bajo varios estados,

con propiedades físicas y químicas diferentes, y me parece haber sentido que estos estados, en el caso del azufre particularmente, se pueden ligar con las diversas funciones químicas que el mismo cuerpo simple desempeña en sus combinaciones.

FISICA DEL GLOBO.

Exámen químico del agua del pozo horadado del matadero de Grenelle de París; por MR. PELIGOT.

(L'Institut, 11 febrero 1857.)

Se horadó este pozo el año de 1841. Sube el agua de 548 metros de profundidad, vertiéndose á 38 metros de altura sobre el suelo del matadero, y 44 sobre las aguas del Sena. Da 1.000 metros cúbicos de agua cada 24 horas, que pasa á depósitos situados en la plaza de la Estrapada, de donde corre á satisfacer varias necesidades de la población parisiense. Ha tratado de averiguar Mr. Peligot si tenia hoy esta agua la misma composición que hace 16 años. No ha encontrado variación perceptible en cuanto á la composición del residuo; pero interesa principalmente su trabajo en punto á los gases que contiene, puesto que da notable discrepancia con el agua de los pozos y rios.

El agua del pozo de Grenelle, cojida sobre la plataforma en el tubo central por donde brota, le ha dado hirviéndola 18 cc. de gas, que contiene 22 de ácido carbónico y 78 de ázoe sin el menor rastro de oxígeno, cuando se sabe que el aire de las aguas comunes tiene 32 á 32½ por 100 de oxígeno.

Un litro de dicha agua da 0^g,142 de residuo salino, cuya composición es como sigue: