PROUST

ANALES DE QUIMICA DE SEGOVIA

2

ANALES
DEL REAL LABORATORIO
DE QUÍMICA
DE SEGOVIA,

Ó COLECCION DE MEMORIAS

SOBRE LAS ARTES, LA ARTILLERIA, LA HISTORIA NATURAL DE ESPAÑA Y AMERICAS, LA DOCIMASTICA DE SUS MINAS, &c.

TOMO II.

POR D. L. PROUST.

SEGOVIA: AÑO DE 1795.
EN LA OFICINA DE DON ANTONIO ESPINOSA.
Con las licencias necesarias.

Anales de Química

Segovia

Proust.

II

F. de T.

Ketela

PRÓLOGO.

En conseqüencia al plan que me propuse desde que entré en el servicio de S. M. C. las materias que formarán este segundo Tomo serán del todo semejantes á las del primero; es decír, aplicaciones de la Química á las artes, á las fundiciones de cañones, y á la metalurgia y mineralogía de España. Si el número de hechos que presento no es correspondiente al tiempo que ha intermediado desde que publiqué mi primer Tomo, es porque se van continuamente aumentando las dificultades del arte, y éste se complica de dia en dia por los nuevos medios de análisis que descubren incesantemente los que le cultivan. Si el célebre Schéele necesitó tres años para dar á luz su admirable trabajo sobre la manganesa, emprendido á ruegos de su amigo Bergman ¿qué harán aquellos que deseando seguir las huellas de estos hombres inmortales, en lugar de su genio no tienen mas que el tibio aliciente del zelo y obligacion?

Por mucho tiempo hubiera estado sin publicar cosa alguna, si hubiera querido dar á todos mis tra-

ba-

bajos aquella exâctitud que pide el arte moderno; pero he considerado por otra parte que acumular para perfeccionar es exponerse á perderlo todo: el tiempo vuela: demos los hechos como se nos presentan, pues es de prudentes asegurar lo poco que se posee. Cada invento es una piedra destinada para el edificio que prepara la Filosofia Natural; y por mas informe que parezca, siempre ahorra el trabajo de sacarla de la cantera.

A las Memorias que componen este Quaderno podria añadir otras muchas sobre la análisis animal, sobre la de la platina, sobre la purificacion del cobalto y niquel, y sobre las experiencias que me han hecho descubrir, que el oxígeno con el azote forman los álkalis fixos, y que el primero entra tambien en la cal, con otros muchos hechos no menos nuevos que interesantes. Pero habiendo determinado ir formando este segundo Tomo y los que le sigan por Quadernos separados, á fin de proporcionar con mas prontitud á los amantes de la ciencia los descubrimientos y trabajos de esta Escuela, lo reservaré para los Quadernos siguientes, que se irán publicando con la brevedad posible, en quanto alcancen mis fuerzas.

ANALISIS

DE LA MINA DE COBRE VIDRIOSA ROXA,

Ó DEL OXÎDE ROXO NATIVO DE COBRE.

La mayor parte de los óxîdes roxos de cobre que se ven en los gabinetes, son ó macizos ó cristalizados. La semejanza de estos últimos con el cinabrio, y con la mina roxa de plata, es algunas veces tal, que fácilmente se confundirian, si no se recurriese á la prueba del soplete.

El centro de las minas roxas macizas no es extraño hallarle formado de cobre nativo: en estas circunstancias se halla la que tengo á la vista, y cuyo análisis me he propuesto. En ella el óxîde roxo se ve congregado con bastante irregularidad en la superficie del metal: tiene bastante espesor, pero mezclado con granos de arena, lo que me hace creer que el óxîde no es, si puedo decirlo así, de la misma edad que el metal que se halla en el centro de la mina, y en una palabra, que las minas roxas deben colocarse en la clase de las que llaman secundarias, ó producidas por las alteraciones posteriores del cobre nativo.

Esta mineralizacion, que es la mas simple

de que es capaz el cobre, debe ponerse á la cabeza de todas las demas, como que proviene de un solo principio, á saber, del óxîgeno; y no, como lo ha hecho Kirwan, en la clase de las minas que poseen además del oxîgeno el ácido carbónico. Estas últimas, ó bien los carbonates nativos de cobre, no son roxos, sino verdes ó azules; pero no por esto se les debe confundir con los óxides puros del mismo color, porque el oxîgeno puede dar por sí solo á las oxîdaciones del cobre los colores negros, roxos, azules y verdes.

Para conocer con exâctitud la proporcion de oxîgeno contenida en el cobre de esta mineralizacion, he indagado antes la cantidad de oxîgeno, que acostumbra tomar el cobre por las operaciones que pueden oxîgenarle al *maximum*. Con este dato me era facil saber, si el cobre seguia proporciones diferentes en sus mineralizaciones naturales.

Cien libras de cobre bien puro, disueltas en ácido nítrico, y destiladas hasta la total expulsion del ácido, dexan constantemente ciento y veinte y cinco libras de óxîde moreno obscuro. Este óxîde puede sufrir por un poco de tiempo un calor capaz de hacerle asqua, sin que desprenda ningun gas; de suerte que tenemos ya aquí un término fixo, sobre el qual podemos contar.

El

El oxîde moreno de esta operacion se halla tan oxîdado quanto puede llegarlo á estar, pues queda inalterable en el ácido marino oxîgenado, y éste tampoco pierde nada de su olor.

Cien libras de cobre disueltas en el ácido nítrico, y precipitadas por el carbonate de potasa, dan invariablemente ciento y ochenta libras de carbonate de cobre. Si se destila este carbonate, se extraen diez libras de agua, que me parece que le son exênciales, y que se segregan sucesivamente, y al mismo tiempo que el ácido carbónico: el carbonate se ennegrece á medida que va perdiendo sus elementos, y se reduce á ciento y veinte y cinco libras de óxîde moreno obscuro, igual al anterior. La composicion, pues, del carbonate de cobre, puede representarse del modo siguiente:

	libras.
Cobre	100.
Oxîgeno	25.
Acido carbónico	45.
Agua	10.
Total	180.

Luego ciento y ochenta libras de carbonate de cobre, ó ciento y veinte y cinco de óxîde negro, representan constantemente cien libras de cobre

puro. Pasemos á la análisis de la mina.

Diximos que ella contenia cobre mezclado con óxide. Para separarlos he aplicado á cien libras de mina, hecha polvo, ácido sulfúrico debilitado: lo puse al sol, y al cabo de algunos dias de digestion hallé disuelto todo el óxîde; y el cobre en polvos estaba en el fondo del vaso, con un color metálico muy vivo. Se verificó esta disolucion sin efervescencia.

Este polvo, despues de lavado y seco, tomaba un lustre metálico si se rascaba con la uña sobre un papel, y pesó quarenta y tres libras; de lo que se infiere, que el óxîde disuelto entraba en la proporcion de cincuenta y siete libras por ciento. Disueltas las quarenta y tres libras de este polvo metálico en un ácido nítrico debilitado, dexaron quatro libras y media de materia insoluble, que era arcilla mezclada con arena: luego el cobre puro no era realmente mas que treinta y ocho libras por ciento.

Despues exâminé por los reactivos la disolucion en el ácido sulfúrico, y no hallando cosa particular, tomé el partido de precipitarla por el carbonate de potasa, y obtuve ochenta y una libras y media de carbonate de cobre. Es claro que en este carbonate el cobre se halla oxîgenado al mismo grado, que lo estaba en la misma mina, pues el ácido sulfúrico no pudo ni añadir-

dirle, ni quitarle nada de oxîgeno.

Esto supuesto, si el oxîgeno contenido en este óxide nativo, se halla en la misma proporcion que en el óxîde artificial, el óxîde contenido en nuestras ochenta y una libras y media de carbonate, debe ser proporcional al contenido en las ciento y ochenta libras de carbonate, obtenido por el ácido nítrico; esto es, serán proporcionales $180 : 81\frac{1}{2} = 125 : x = 56\frac{43}{77}$; pero hemos dicho arriba que el óxîde disuelto nos dió 57 libras: luego la diferencia no es mas que de $\frac{14}{77}$; diferencia poco notable, y que depende menos del grado de oxîgenacion, que de algo de arcilla que habrá disuelto el ácido nítrico, y cuya exîstencia no pude notar por los reactivos.

Las cantidades respectivas de esta mineralizacion se pueden, pues, representar así:

	libras.
Cobre separado por el ácido sulfúrico	$38\frac{1}{2}$.
Cobre contenido en el óxîde.....	$45\frac{5}{9}$.
Arcilla arenosa.....	$4\frac{1}{2}$.
Oxîgeno.....	$11\frac{4}{9}$.
Total.....	100.

Reflexîonando sobre el grado de oxîgenacion del cobre en esta mina, que es de veinte y cinco por ciento, no se puede menos de deducir la con-

for-

formidad que se halla entre las operaciones del arte y las de la naturaleza. En efecto, la oxîdacion de los metales en las manos del hombre, es una operacion sujeta á las leyes de proporcion, determinadas por la misma naturaleza, é inalterables por la voluntad humana.

Hallada esta conformidad de la oxîgenacion natural del cobre con la artificial, pasé á hacer el mismo exâmen con otros óxîdes que tenia á mano.

En los hornos de reverbero en que se afina el cobre en Barcelona, se forman unas concreciones muy encendidas de óxîde puro, mezcladas con algo de granuja de este metal, que toman algunas veces la forma de estalactita; y su aspecto y color no se diferencian de los de la mina roxa. Hice polvos una porcion, y despues de haber separado los granos mas gruesos, apliqué el ácido sulfúrico á doscientos granos de este polvo. Despues de estar completa la disolucion de la parte oxîdada, la precipité con el carbonate de potasa, y resultaron ciento quarenta y uno á ciento quarenta y dos granos de carbonate, que segun la proporcion que se halló arriba, corresponde á 97 $\frac{16}{18}$ de óxîde puro; pero los doscientos granos de óxîde mezclados de granuja, han perdido noventa y ocho por el ácido sulfúrico: luego este óxîde en su estado de pureza está oxîdado hasta veinte y cinco por ciento.

Es-

Este resultado me hizo exâminar tambien el grado de oxîgenacion de las batiduras ó cascarilla, que se separa de las láminas de cobre despues de hechas asqua para recocerlas. Cien granos de esta cascarilla bien pura, tratados por el ácido sulfúrico aquoso, dieron, con admiracion mia, treinta y ocho granos de polvos de cobre en estado de metal; y precipitada la disolucion por el carbonate de potasa, resultaron noventa granos de carbonate, que corresponden segun el cálculo á sesenta y dos granos y medio de oxîde puro: cantidad que, con diferencia de cerca de medio grano, es la que el ácido sulfúrico ha quitado á cien granos de estas escorias. Por consiguiente la oxîdacion del cobre en las batiduras es tambien de veinte y cinco por ciento, y no de quince, como han anunciado algunos modernos. Las batiduras del cobre de la Casa de Moneda de Segovia, me han dado treinta y seis por ciento de cobre en estado metálico.

ENSAYO SOBRE LOS MEDIOS DE reconocer el grado de afinacion de los cobres.

Los artesanos que trabajan en cobre, no reconocen su afinacion sino por su ductilidad, ó por la facilidad con que aguanta la operacion

del

del laminage. Los que no lo emplean sino para la fundicion, para las aligaciones del bronce, fundicion de campanas, del laton, &c. no se gobiernan sino por su color, por el crédito que tienen las fundiciones de donde sale, y por algunas otras nociones igualmente vagas, fundadas en su práctica grosera.

¿Pero podrán fixarse algunos medios seguros para reconocer el grado de afinacion de los cobres? Esta es la qüestion que me propuse, desde que empecé á tomar algun conocimiento de nuestras fundiciones de cañones; siendo cierto que hasta ahora no se han hallado tales medios, y que se debe recurrir á la Química para encontrarlos. Sin las luces que subministra esta ciencia á todas las artes, sin los principios tan claros que deduce de la análisis de los cuerpos naturales, jamás llegará la Artillería á establecer un método permanente y razonado, que sirva en la práctica de sus fundiciones, y esté fundado enteramente en el uso de los mismos cuerpos.

Aunque me he ocupado algun tiempo en este ramo de la Metalurgia, ha sido con proporcion al corto número de cobres y de minas que he podido recoger; y bien que por esta razon no he podido extenderme como queria en mis investigaciones, he creido que la publicacion de lo poco que he hecho, podria ser útil á los que se apli-

aplicasen á este mismo objeto.

El laminage no puede servir de prueba para asegurarse de la pureza de los cobres. Todos los dias se están empleando cobres para forrar navios, que se destruyen en la mar en menos de tres á quatro meses, quando la duracion regular de este metal, siendo de buena calidad, se extiende á lo menos de tres á quatro años. ¿ A qué se puede atribuir una destruccion tan pronta sino es á alguna substancia metálica extraña, que habiendo resistido á los hornos de afinacion tanto como el mismo cobre, y quedándole íntimamente unida, facilita y acelera en fin su oxîgenacion comun ? De este modo vemos que el estaño aligado con el plomo, las amalgamas y otras aligaciones, facilitan sin duda sus oxîdaciones respectivas, á unos grados de calor mas inferiores que el que exîge cada metal de por sí. He dicho que debia atribuirse esto á algun metal extraño, porque efectivamente la diferencia entre un cobre puro afinado y otro cobre impuro tambien afinado, no puede depender sino de una substancia metálica.

Hasta ahora no he podido llegar á averiguar qual es el metal que acelera en tales términos la destruccion de los cobres, por no haber tenido residuos de los que padecen esta alteracion. Sin embargo, como la análisis que yo les aplicaria es la misma que la que he practicado con

otros, voy á presentar el resultado de estos últimos.

Estos son tres muestras del Astillero de Cartagena, que me proporcionó Don Antonio Escaño, Oficial de Marina, que tuvo la bondad de instruirme sobre el asunto. El primero de estos cobres no habia tenido aun uso alguno; el segundo habia ya servido para forrar navíos sin padecer avería; y el tercero se hallaba muy destruido, pero no por su mala calidad, sino por lo mucho que habia servido. Es claro que me faltaba otra muestra de un cobre, cuya destruccion hubiese sido acelerada.

El primero le disolví en ácido nítrico: la disolucion de sal marina no indicó sino un poco de plata. La disolucion depositó en el fondo del vaso once por ciento de un polvo amarillo, que expuesto al soplete, me dió á conocer que contenia plomo y cobalto.

El segundo me dió seis onzas por ciento de muriate de plata, que corresponde á cerca de quatro onzas y media de este metal; y además quatro onzas de un polvo que contenia plomo, cobalto, oro, plata y ácido arsenical.

El tercero dió nueve onzas por ciento de un polvo verdecino, en el qual hallé tambien plomo, cobalto, un poco de plata, y menos oro que en el anterior.

En

En ninguno de estos polvos descubrí azufre; bien que no me ocurrió por entonces aplicar á mis disoluciones las sales baríticas. El azufre puede hallarse en efecto en algunos cobres afinados; pero despues de disueltos en el ácido nítrico, se debe esperar hallarle convertido en ácido sulfúrico.

No sucede así con el arsénico, el qual pasando al estado de ácido, se combina con todos los metales, y ocasiona por un medio, de que hablaré luego, la separacion de ellos, sin lo qual quedarian en disolucion en el ácido nítrico.

Exâmen de estos polvos al soplete.

Los primeros polvos luego que experimentaron la impresion del calor, despidieron un humo blanco y amarillo, cuyo olor no pude determinar; pero dexan en el carbon los óxîdes amarillo y roxo de plomo. Sigue una escoria que tiñe al borax de un azul bien caracterizado de cobalto.

Segundo polvo. Despues de disipado el humo del plomo queda una escoria de color de rosa, mezclada con granuja de plata. El borax se tiñe de azul obscuro con estas escorias: los globulillos metálicos reunidos son plata con algo de oro.

Tercer polvo. Se porta del mismo modo que el anterior.

Por la via húmeda. He ensayado del modo siguiente el polvo del cobre número 2.

El ácido nítrico lo disuelve enteramente, á excepcion de un polvo negro, que forma en el soplete y con la ayuda del borax, un globulillo de oro. Se vierte en la disolucion extendida de agua un poco de solucion de sal marina: el muriate de plata se precipita, y separado del líquido, se satura poco á poco el exceso de ácido con carbonate de potasa. Despues se echa allí un poco de sulfate de potasa, el qual convierte al plomo en sulfate, y se precipita.

Separado el líquido de este sulfate, se vierte en él agua cargada de gas hepático; entonces se precipita un poco de polvo pardusco, que sin duda alguna es cobre mezclado con oro pimento, porque el ácido arsenical se transforma en oropimento con el gas hepático. Filtrado ahora este líquido queda solamente con el cobalto, porque éste último no cede su óxîgeno al gas hepático, como le sucede tambien al hierro, al nickel, á la manganesa, &c.

Si se echa desde luego la agua hepática en la disolucion nítrica, todos los metales se precipitan, á excepcion del cobalto que queda solo en la disolucion.

El cobalto que he hallado en los cobres de México y del Perú, me hacen creer que el cobre

de

de estas muestras habia venido de las Américas.

Aunque no he percibido arsénico mas que en el número 2, creo sin embargo que tambien se halla en los otros dos. La presencia del cobalto me lo hace inferir; y además, ninguno de estos óxîdes puede separarse del ácido nítrico, sino se satura con algun otro ácido, que disminuya su solubilidad y afinidad con el ácido nítrico; y este ácido que satura es el arsenical, lo que no tardaré en hacer ver con otras experiencias.

Para obtener lo mas completamente que es posible la separacion de los polvos que acabo de exâminar, es necesario hacer hervir la disolucion nítrica con un pedazo del mismo cobre.

Con esto el ácido se satura y abandona los demas óxîdes combinados con el acido arsenical: tal es el medio de que hablé arriba, y sin el qual la mayor parte de estos óxîdes quedarian unidos al ácido nítrico.

Sea, por exemplo, un cobre que contenga hierro: basta hacer hervir su disolucion nítrica con una lamina del mismo metal, para que se deposite en ella todo el hierro convertido en óxîde roxo. Si el cobre contiene arsénico, el óxîde roxo, combinado con este ácido, se separará baxo la forma de arseniate, y así de los demas metales. Si el cobre no contiene mas que arsénico, el precipitado será arseniate de cobre: de aqui proviene

el

el cobre que entra en la composicion de los polvos número 2.

Quando se halla cobalto en estos polvos, es fácil de discurrir que parte de este metal habrá quedado en disolucion en el ácido nítrico, particularmente si no ha habido bastante ácido arsenical para saturarle. He aquí el proceder que he usado para separar el cobalto de muchos cobres de México, afinados en las fundiciones de Barcelona.

Se precipita con el carbonate de potasa la disolucion nítrica de este cobre, poco á poco, sucesivamente, y de modo que la disolucion conserve aun un poco de color verdecino: despues se la dexa así veinte y quatro horas, al cabo de cuyo tiempo se halla ya la disolucion libre de la mayor parte del cobre; y el ácido no saturado de la disolucion, que siempre es en pequeña cantidad, se combina con el metal que tiene mas afinidad. Se filtra el líquido, y se continúa precipitándolo poco á poco por la potasa, hasta que el color verde comience á desaparecer: entonces aparece el color de rosa, que como se sabe, es indicio de la presencia del cobalto.

Este método, que se adquiere fácilmente con un poco de práctica, es muy útil en los casos de disoluciones complicadas; pero si se teme propasarse del punto que separa la precipitacion del co-

cobre de la del cobalto, se puede usar del agua hepática para precipitar el residuo del cobre, y el cobalto queda solo en la disolucion.

Quando un cobre tiene cobalto es muy regular que lo manifieste al soplete. Para esto se funde un grano de cobre sobre el carbon: si tiene cobalto queda éste en su superficie en estado de óxide, lo que se manifiesta con el borax.

Despues de exâminado un cobre por estos diversos medios, es necesario tambien precipitarle por los álkalis, y volverle á disolver por el amóniaco, el qual al mismo tiempo que disuelve al cobre, separa tambien los óxides insolubles: así se hallan los residuos de los arseniates que no se han precipitado con el cobre al tiempo de la ebullicion.

Conseqûencias.

Estos resultados demuestran que algunos metales muy agrios, como el arsénico, el cobalto, &c. no se oponen sensiblemente á la ductilidad de los cobres; particularmente si no pasan de un quarto ó medio por ciento, como son los que acabo de exâminar: que la facilidad de aguantar la operacion del laminage, no es de ningun modo medida cierta de la pureza de los cobres; y por último, que la análisis química no puede menos

de

de descubrir la causa de la pronta destruccion de ciertos cobres que se emplean para forrar navios.

SOBRE EL MISMO ASUNTO.

Es un hecho conocido de los fundidorés de cobre, pero que parece no ha llegado á la noticia de los Químicos, que si se tiene el metal en fundicion por mucho tiempo, se endurece, se hace agrio y ya no se presta al laminage. Este acidente parece que tambien es conocido en la Casa de Moneda de Segovia; y he aqui el acaso por el que me parece puedo dar solucion á esta mudanza. Habiendo querido fundir en un crisol una porcion de óxîde negro de cobre, se cayó en él un carboncito encendido al tiempo que estaba abriendo el crisol. Por este acidente obtuve de esta experiencia un cobre roxo, muy agrio, que contenia una notable porcion de oxîde no reducído, porque habia faltado la materia carbonosa. Ahora bien, si se continúa una fundicion mucho tiempo y al ayre libre, como se hace en la Casa de Moneda de Segovia, á pesar de los carbones que cubren el metal, puede muy bien que una porcion de metal oxîdado se mezcle con la fundicion, y la haga agria: la fundicion de hierro no es otra cosa que hierro con óxîde, y no se hallará razon alguna para discurrir que el cobre no sea susceptí-

tible de una mezcla semejante.

Antes de esta experiencia presumia que podria introducirse en el cobre algo de carbon en estado de plombagina, como sucede con el hierro y el plomo; y como esta nueva union es tambien muy posible, procuraré exâminar, quando se me presente ocasion, los cobres agrios de la Casa de Moneda de Segovia.

Lo agrio del oro fundido al trabes de los carbones, y que se manifiesta diariamente en la Casa de Moneda de Madrid, podria depender aun con mas razon de la plombagina. Este accidente se corrige por un proceder bárbaro é inhumano para los que alli trabajan, *quaeque miserrima vidi.* Consiste en verter de una sola vez quatro á cinco libras de soliman sobre el oro que está en fundicion: este metal salta por todas partes fuera del crisol; y una horrible nube de soliman evaporado emponzoña la atmósfera de la fundicion, de donde no salen los trabajadores sin haber recibido parte de él en los pulmones. Pero ¿qual puede ser la eficacia del soliman en esta maniobra? No puedo discurrir el modo con que el mercurio, ó el ácido marino del soliman, puedan contribuir á destruir el agrio del oro: el oxîgeno abundante de esta sal metálica destruye verosimilmente el carbon introducido en el oro; á lo menos será permitido el contentarnos con

esta explicacion, hasta que se publique la análisis del oro, hecho agrio por el carbon.

EXAMEN DE ALGUNOS COBRES afinados en la fundicion de Barcelona.

Disolví en ácido nítrico quatro muestras de cobre, cuyo color indicaba que habian sido bastante bien afinados: la disolucion de sal marina no indicó plata en ninguno de ellos.

Las quatro disoluciones enturbiaron el nitrate de barita: dos de ellas medianamente, y las otras dos con bastante abundancia: luego estos cobres, que se tenian por bien afinados, conservaban aun algunos residuos de azufre.

Para separar los demas productos de estos cobres, hice hervir su disolucion con un pedazo del mismo cobre, sobre el qual quedó una costrilla blanca, que tiraba á verde, la que lavé y sequé. Estos depósitos eran tambien en proporciones muy diferentes, y particularmente uno de estos cobres lo produxo con bastante abundancia.

Expuestos al soplete se hinchan, y exhalan un humo de arsénico, y dexan una escoria muy atrahible al imán: lo que indica que tenemos aquí el ácido arsenical unido al hierro, y por consiguiente nuestras quatro muestras contienen arsénico y hierro. El arseniate de hierro, igual-

men-

mente que el prusiate, el sulfate y otros pueden hallarse de dos modos: el primero es aquel en que el hierro se halla solamente oxîdado al *minimum*, como sucede en el prusiate blanco, en el sulfate verde, &c. esta primer especie de arseniate es verde. El segundo es quando el hierro está oxîdado al *maximum*, tal como en el prusiate azul, en el sulfate roxo, &c. y este arseniate es blanco, y es el que hemos separado de los cobres.

La disolucion de estos cobres tratada con el amóniaco, como hemos dicho antes, da tambien algunos residuos de arseniate de hierro.

No es extraño hallar oro en los cobres de la América en forma de un polvo negro, mezclado en estos depósitos. Aplicándole el ácido nítrico, se consigue separar este polvo, que se congrega y forma un globulillo por medio del soplete. Quando estos depósitos tienen algunas pintitas negras, se puede recelar que tienen oro, y en conseqüencia proceder como acabamos de decir.

Sin embargo es necesario excluir de esta regla los cobres negros ó no afinados, los que si se disuelven en ácido nítrico, se separa un polvo verdoso, que las mas veces es azufre y óxîde negro de hierro. Puede haber en los cobres negros hierro en el estado de óxîde, pero lo restante

está en el estado metálico. Aplicado el amóniaco á estas disoluciones, separa de ellas mucho óxîde roxo, de lo que proviene su aspecto verdoso debido al hierro.

COBRE DE RIO TINTO.

No basta afinar por dos veces este cobre para quitarle todo el arsénico: el polvillo verde que se separa es puro arseniate de cobre.

El cobre roseta que vino de Rio Tinto á Barcelona, dió diez y ocho onzas por ciento de arseniate. El mismo refinado en Barcelona, dió aun otras diez y seis onzas: de donde se sigue, que si en cada afinacion no se le quita mas arsénico que en esta proporcion, sería necesario afinarlo siete á ocho veces, para quitarle completamente todo el arsénico.

COBRE DE ARALAR EN VIZCAYA.

Este cobre afinado es el mas puro que he visto hasta ahora: sus disoluciones no deponen nada; y no las enturbian ni la solucion de sal marina, ni el nitrate de barita: el amóniaco tampoco manifiesta cosa extraña.

Exa-

EXAMEN DE ALGUNOS QUARTOS ANTIGUOS, llamados de calderilla.

Cien libras docimásticas de estos quartos del año de 1654, disueltas en ácido nítrico, y precipitadas por la sal marina, dieron veinte y ocho onzas de muriate de plata; es decir, veinte y una onzas de plata por quintal. La disolucion depositó doce onzas de un polvo amarillo, que contenia mucho azufre, ácido arsenical unido á plata, y un poco de oro. La razon de hallarse en estos polvos algo de plata, es por haberlos separado antes de haber aplicado la sal marina.

Cien libras de piezas de dos quartos del mismo año, dieron veinte y nueve onzas y media de muriate, ó lo que es lo mismo, cerca de veinte y tres onzas de plata por quintal. Resultaron además once onzas de un polvo verde, que contenia azufre, mucho ácido arsenical unido á plomo, cobre, plata y un poco de oro.

EXAMEN DE ALGUNOS QUARTOS MODERNOS.

Cien libras de quartos de la Casa de Moneda de Segovia, cuyo año se me olvidó apuntar, me dieron, por los procederes que acabo de indicar, diez y ocho onzas de plata.

de

De estas observaciones se infiere que teniendo estos cobres un valor intrínseco considerable, hubieran podido venderse con utilidad á los extrangeros que se ocupan en este ramo de la metalurgia, llamado *liqûacion*, cuyo objeto es separar la plata del cobre.

Entre estos quartos se hallan tambien algunos, cuyo residuo, despues de la accion del ácido nítrico, es casi enteramente óxîde de antimonio. Este es facil de reconocer, porque su disolucion en ácido marino se precipita con agua: el agua hepática colorea esta precipitacion, y hace deponer kermes, ú óxîde sulfurado de antimonio.

Debe concluirse de todas estas investigaciones, que el cobre puede hallarse contaminado con otros metales y semimetales, y aun en grande cantidad, sin perder sensiblemente su ductilidad, al paso que le basta al hierro, al oro y á otros, un vapor de otro metal, si puede decirse así, para decaer rápidamente de sus qualidades. En orden á los quartos, de que acabamos de hablar, se ve que ellos provenian de fundiciones en donde se mezclaban indistintamente las minas arsenicales y antimoniales, que como se sabe, están sujetas á contener plata.

SOBRE LOS COLORES DE LOS OXIDES del cobre.

El nitrate y el sulfate de cobre se precipitan con un color verde por la potasa cáustica y la cal: á pocos dias el viso de los precipitados se degrada: ellos se obscurecen, y por último llegan á no ser mas que un óxîde negrecino, semejante al del carbonate de cobre calentado y del cobre quemado ¿En qué consisten estas mutaciones? ¿Puede atribuirse á alguna variacion en las proporciones del óxîgeno en estos cobres?

El cardenillo no es otra cosa que el acetite de cobre con un exceso de óxîde verde. Si se le deslie en mucha agua, el óxîde verde se separa del acetite que pasa en disolucion; y este óxîde lavado y empleado con la goma no tiene ya el brillo del verde gris: es baxo y terroso: al cabo de algunos dias de mansion en el agua pasa á ser moreno obscuro, y ya no difiere de los primeros en quanto al color. Si se hace calentar una mezcla de agua y de verde gris, todo el óxîde toma al instante un color moreno obscuro, y ocupa menos volúmen que quando era verde.

El óxîde verde ó moreno obscuro del cardenillo tiene ácido carbónico, pero menos que los carbonates de cobre; y no se puede atribuir á la pér-

pérdida de este ácido la variacion en los colores, pues el carbonate de cobre no pierde nada de su color en el agua hirviendo; solamente se iguala y hace mas bello.

Los óxides verdes ó morenos obscuros se disuelven en el ácido nítrico sin causarle ninguna variacion: lo mismo sucede en el acido marino oxîgenado. El amóniaco los disuelve igualmente, y toma el color acostumbrado. No descomponen el agua, en la que pasan de un color al otro: y en fin no hallamos cosa que anuncie en ellos, que el oxîgeno tenga la menor parte en esta variedad de colores. Debemos comprehender en esta clase el óxide que se separa del amóniaco, mezclando á este último una grande cantidad de agua: al principio es azul, luego enverdece, y por último toma el color moreno obscuro, lo qual se verifica tambien por la destilacion del amóniaco cargado de óxide.

Metida una lámina de cobre en el gas marino oxîgenado, se cubre de una costrilla negra, y toma instantaneamente el aspecto de cobre quemado. A este color sucede el verde: el óxide toma mas volúmen, y se enriquece de los matices ondulados de las bellas malaquitas. Si se guarda este óxide en agua de cal, pasa al moreno obscuro como los demas, sin duda por haber perdido porcion de ácido marino.

Pues-

Puesto el cobre en agua saturada de ácido marino oxîgenado, se forma por una parte óxîde roxo, tan bello como cinabrio, y por otra óxîde verde. Al cabo de algunas semanas se ve tambien cristalizar óxîde roxo sobre las paredes del frasco.

Poniendo el cobre dentro de nitrate saturado de este metal, se ennegrece, se cubre de óxîde roxo, luego de óxîde verde cristalizado, sedoso y muy brillante; pero este pertenece al ácido nítrico, y es respecto del nitrate lo que el sulfate amarillo de mercurio es respecto al sulfate blanco.

El carbonate de cobre, el óxîde roxo y el óxîde verde de que acabamos de hablar, nos hacen ver que pueden exîstir tres suertes de óxîdes de cobre, como se hallan en efecto en la naturaleza: 1.° el carbonate de cobre que corresponde á las malaquitas; 2.° el oxîde roxo que acabamos de citar, y es el que se forma en la calcinacion de las matas de cobre y en nuestros hornos de reberverо, que corresponde á las minas vidriosas roxas nativas; y en fin el óxîde verde, que no estando unido al ácido carbónico, corresponde á los óxîdes verdes que incrustan el óxîde roxo nativo. Estos óxîdes verdes se obscurecen al fuego, y se disuelven sin efervescencia en el ácido nítrico: tales son los bellos óxîdes azules del Perú, ó los polvos azules de que hacen mencion Herrera, Ulloa, y

Dombey, los quales se han reconocido por los Académicos de París, que no son otra cosa que cobre oxîgenado mezclado con un poco de ácido marino.

Los óxides de un moreno obscuro, los roxos y los verdes, contienen veinte y cinco por ciento de oxigeno, como lo tenemos ya dicho antes; por consiguiente sus diversos colores no dependen de las diferentes proporciones de óxîgeno, pero tampoco sabré decir á que otra causa pueda atribuirse este efecto.

Segun lo que puede inferirse de los trabajos de Morveau, parece que los óxîdes nativos azules toman este color de una cierta dosis de oxígeno; pero los progresos que se han hecho en la Química despues del trabajo de este Sabio, nos hacen desear una nueva análisis de esta mina.

El color de los óxîdes azules me recuerda el del lapislázuli, del qual se saca el precioso color del ultramar, y aun que Margraaf no ha encontrado en ellos mas que hierro, es preciso convenir que el metal está allí combinado con algun principio desconocido, que hace á esta combinacion capaz de sostener la accion del fuego sin perder su color: esta piedra, ó en otros términos el ultramar, necesita nueva análisis.

SOBRE EL NITRATE DE COBRE.

Si se destila una disolucion de cobre en el ácido nítrico, el exceso de ácido y el agua pasan al recipiente; y en el progreso de la destilacion se llega á un punto en que esta disolucion se espesa é incrusta las paredes de la retorta, rehusando disolverse en lo que queda. Si la destilacion se lleva hasta siccidad, y sin pasar de este punto se vierte agua en la retorta, se separan unas láminas verdes insolubles, que forman grupo, y conservan su colocacion lamelosa: lavándolas despues de haberlas sacado de la retorta, se conservan secas é inalterables al ayre.

Estas láminas son un nitrate con exceso de óxîde: si se las pone sobre carbones ardiendo, se descompone su ácido y se volatiza, y el óxîde queda negro. Tal es la combinacion en cuyo exâmen se ocupó Priestley en uno de los tomos de sus experiencias, y que he creido util publicar aqui, por no haber sido conocida de los Químicos. Espero fixar en lo sucesivo la proporcion de las partes de este nitrate insoluble; y entonces haré conocer un muriate, que por no contener oxígeno sirve de excepcion á la ley establecida por Lavoisier.

SOBRE EL NITRATE DE COBRE.

Si se destila una disolucion de cobre en el ácido nítrico, el exceso de ácido y el agua pasan al recipiente; y en el progreso de la destilacion se llega á un punto en que esta disolucion se espesa e hinchan las paredes de la retorta, quedando dividida en lo que queda. Si la destilacion se lleva hasta sequedad, y sin pasar de este punto se vierte agua en la retorta, se ve que unas láminas verdes insolubles, que forman grupo, y conservan su colocacion laminosa: lavándolas despues de haber sacado de la retorta, se conservan secas é inalterables al aire.

Estas láminas son un nitrate con exceso de óxido: si se las pone sobre carbones ardiendo, se descompone su ácido y se volatiza, y el óxido queda puro. Tal es la combinacion en cuyo estudio se ocupó Priestley en uno de los tomos de sus experiencias, y que he creido útil publicar aquí, por no haber sido conocida de los Químicos. Espero fixar en lo sucesivo la proporcion de las partes de este nitrate insoluble: y entonces haré conocer un muriate, que por no contener oxígeno sirve de excepcion á la ley establecida por Lavoisier.

SOBRE LA PREPARACION DEL ÁCIDO CÍTRICO.

Mi amigo Don Antonio Hernandez del Valle, Secretario del Consulado de la Havana, hallándose en Cadiz en el presente año de 1795, me escribió pidiéndome algunas luces sobre la conservacion del zumo de limon para las largas navegaciones; la que, segun me decia, no la habian aun logrado como se deseaba. Y como sus conocimientos en la Química le inspiraban la idea de ocuparse en este objeto, me pidió hiciese por mi parte algunas tentativas sobre este ácido, á fin de reunirlas á las que se proponia emprender luego que regresase á la Havana.

Lo que voy á presentar en el dia, nada puede aumentar los conocimientos que ya tenemos sobre el ácido del limon; porque el infatigable Schéele no nos ha dexado nada que desear sobre la materia; y así mi único objeto en este escrito será el sujetar á datos fixos la fórmula de este Autor para la extraccion de este ácido, y reconocer si las substancias que se oponen á su conservacion son de tal naturaleza, que se puedan separar por algunos medios menos costosos y delicados, que los que se usan en nuestros laboratorios.

El zumo de limon que he usado lo habia

cla-

clarificado por filtracion, y lo conservaba hacía un año embotellado en una bodega, cubierto con un poco de aceyte como se usa en las boticas.

I

Mezclado con este ácido el espíritu de vino en bastante cantidad, no le enturbia, aun despues de pasadas veinte y quatro horas.

Evaporé á un calor muy suave tres libras del mismo zumo hasta ponerle en consistencia de xarave, y observé con Schéele, que el ácido cítrico no se cristalizaba, aun por una evaporacion que casi llegaba á consistencia de extracto; lo que depende de que este ácido, aunque muy cristalizable, no queda sin embargo sino con muy poca agua de cristalizacion. Este zumo toma por la evaporacion el color y olor poco agradable del extracto de las plantas; y vuelto á disolver en agua reproduce un zumo de un sabor semejante al de los extractos. En una palabra, la evaporacion, sin dexar ver la posibilidad de separar ninguno de los principios que alteran este zumo, le añade el inconveniente ordinario á todos los extractos, de que disolviéndolos en el agua jamás se llevan los zumos que los han producido á su sabor primitivo.

Dubuisson en un suplemento á su Arte del Destilador, publicado en París, anuncia que la eva-

evaporacion del zumo de limon con un calor suave hace depositar el mucilago, y le pone en estado de conservarse. Yo no he notado nada de esto, pero tampoco lo he extrañado, porque el mucilago y la materia extractiva de este zumo no son de naturaleza que puedan separarse por este medio, particularmente la última, que no es de aquellas que formando película, abandonan su disolvente por la insolubilidad que contraen saturándose de oxîgeno. Sin embargo el zumo de limon así preparado será bueno para conservarse en nuestras bodegas, pero no en la cala de un navío que toma vela hácia la linea equinocial.

Segun me lo anunciaba dicho Don Antonio Hernandez, acostumbran cocer bien el zumo de limon antes de embarcarse; pero además del olor á requemado que contrahe, no por eso dexa de fermentar lo mismo en las botellas, y las rompe quando los navios se acercan á la linea.

II.

La concentracion del zumo de limon por el hielo, propuesta por Georgius en las Memorias de Stokolmo, no ha producido mejor efecto. Por este medio se lleva á consistencia de xarave con una acidez mucho mas fuerte, particularmente si se ha reducido á una octava parte de su volúmen. Pero esta operacion ni le destruye el mu-

mucilago ni el extracto; y además de no ser practicable en los países en donde se cria el limon, porque son muy cálidos, es claro que este xarave no aguantará mas los calores de la navegacion, que el que ha sido preparado por el fuego.

III.

El Doctor Brugnatelli anuncia en los Anales Químicos de Pavia, que el zumo de limon desleido en el espíritu de vino, se priva á pocos dias de su parte mucilaginosa; y añade, que separado despues el espíritu de vino por destilacion, se obtiene este ácido muy puro y concentrado. Pero se ve desde luego que aun siendo esto así, no hemos conseguido el objeto deseado, porque preguntaremos al Autor ¿qué se ha hecho la parte extractiva, reconocida por Schéele en el zumo de limon?

He querido tambien probar la virtud descolorante de los polvos de carbon, tan disputada en Alemania, en un zumo de limon bastante colorado; pero no he hallado nada de cierto en este proceder.

El Doctor Fabroni, segun creo Profesor de Pisa, dice que no exîste tal ácido cítrico: no sé en qué fundamento pueda apoyar esta asercion.

De todo lo dicho se infiere que á excepcion del proceder de Schéele, aun no se ha hallado me-

medio para separar el mucilago y la substancia extractiva del limon, y que será necesario atenerse á este proceder, ínterin no se descubra otro mas sencillo.

IV.

El zumo de limon evaporado hasta consistencia de xarave, y desleido en siete á ocho veces su volúmen de espíritu de vino, se enturbia y deposita una materia de un color moreno claro, pegajosa, y que se disuelve completamente en el agua: la qual es un puro mucilago.

Esta mezcla espirituosa destilada en una retorta, dexa el zumo en el mismo estado de consistencia y del mismo color; y aunque ha perdido el mucilago, no se le puede hacer cristalizable por concentracion, porque aun le queda la materia extractiva, que es soluble en el espíritu de vino. El zumo de que se ha usado en estas experiencias, señalaba entre cinco y seis grados en el pesalicor para sales de Beaumé: desecado todo lo posible, sin que padeciese alteracion alguna, dió quarenta y ocho granos de materia seca por onza.

V.

Se hicieron calentar en un perolito de plata quatro onzas de creta blanca con una libra de agua. Se saturó despues vertiendo sucesivamente zumo de limon hasta que no hubo eferves-

cencia ; y llegado este punto se añadió cerca de una onza de zumo, para asegurarse que la tierra estaba completamente saturada : en lo qual se gastaron noventa y quatro onzas de zumo.

Despues que se enfrió la mezcla se decantó todo el líquido que estaba sobre el citrate calcareo , el qual ocupaba el fondo del vaso. Se lavó tres ó quatro veces con agua fria para separarle todo el restante de materia extractiva , y se extraxeron por este medio siete onzas y media ochava de citrate calcareo blanco , pulvurento y ligero.

El líquido que se separó del citrate, junto con las aguas que sirvieron para lavarle , se evaporaron hasta un cierto punto, con lo que pude conseguir otras tres ochavas y media. Luego el producto del citrate ha sido siete onzas y quatro ochavas ; y añadiendo media ochava, por lo que juzgo que ha podido quedar en el extracto de estos líquidos evaporados, se tiene un total de sesenta ochavas y media de citrate calcareo.

VI.

Como el ácido cítrico uniéndose á la creta expele todo el ácido carbónico para ocupar su lugar , tenemos ahora que averiguar á quanto ascendia este último, para conocer la cantidad de ácido cítrico que le reemplaza.

Aná-

Análisis de esta Creta.

Cien partes, llevadas á cal por la calcinacion, se han reducido á cincuenta y seis y media; de donde se infiere que la parte de ácido carbónico y de agua era de quarenta y tres y medio por ciento.

Cien partes de la misma creta, disueltas por el ácido nítrico, no han perdido mas que de quarenta á quarenta y uno de ácido carbónico: por tanto tenemos cerca de tres por ciento de agua en esta tierra. El ácido nítrico ha separado de esta tierra tres partes de arcilla poco ferruginosa: de modo que el quintal de creta debe formarse de las partes siguientes:

	partes.
Arcilla.....	3 .
Agua.....	3 .
Acido carbónico....	40 ½.
Cal pura.....	53 ½.
Total.....	100 .

Entonces tenemos en quatro onzas ó treinta y dos ochavas de creta las cantidades siguientes, con corta diferencia:

	ochavas.
Arcilla.	1 .
Agua.	1 .
Acido carbónico.	12 $\frac{3}{4}$.
Cal.	17 $\frac{1}{4}$.
Total.	32 .

Ahora es claro que la base terrosa suministrada á sesenta ochavas de citrate por treinta y dos ochavas de creta, será de diez y siete ochavas y un quarto de cal, ó de diez y ocho y un quarto comprehendida la arcilla. Igualmente el ácido cítrico que ha reemplazado las doce ochavas y tres quartos de ácido carbónico, asciende á quarenta y una ochavas y un quarto. Si á estas cincuenta y ocho ochavas y media de citrate puro se añaden las dos ochavas de agua y de arcilla, se tendrán las sesenta ochavas y media del producto total.

Segun las proporciones se halla por el cálculo, que debe haber treinta partes y dos tercios de cal, mezcladas con un poco de arcilla, en un quintal de citrate. En efecto, habiendo calcinado cien partes de este citrate, ha dexado treinta y una y media de cal: cantidad que se aproxîma mucho á la primera; y si de ella se deduce parte y media de arcilla, se tendrá en el quintal de citrate:

Cal

Cal.....	30	100.
Acido cítrico..	70	

Pero estas setenta partes no son todas de ácido, pues hay que rebaxar toda el agua con la qual puede estar unido en el citrate: lo que será necesario indagar.

El citrate de creta, como lo ha notado Schéele, es muy poco soluble en el agua; y esta solucion no tiene sabor notable. El espíritu de vino no la enturbia: el tornasol no la altera, ni tampoco el sulfate de potasa. El ácido fluórico, el fosfórico y el borácico no hacen en ella impresion alguna; pero el oxâlate de potasa y el ácido oxâlico precipitan la cal de esta disolucion.

La lexía extractiva, además del mucilago y del extracto, contiene malate calcareo, al qual lo precipita al instante el espíritu de vino, si dicha lexía ha sido bastante evaporada. El extracto de esta lexía tiene el olor, color y sabor comun á los extractos de las plantas; si no se ha llevado mas que á consistencia de xarave, se cubre de moho con bastante prontitud.

El zumo de limon no muda de color por algunas gotas de nitrate de hierro, porque el exceso de los ácidos vuelve á disolver el galate, ó la combinacion del hierro con el astringente; pero si se quita este exceso por la potasa, apa-

re-

rece un color baxo de vino tinto, lo que manifiesta que el astringente entra allí en muy corta cantidad.

El citrate calcareo guardado baxo el agua, y expuesto al sol durante los calores del verano, se pudre; el agua se cubre de unas costras terrosas, que son carbonate de cal. El ácido cítrico se destruye por la putrefaccion como todos los demas ácidos vegetales: su parte carbonosa, reunida al oxígeno del agua que se ha descompuesto, transformada en ácido carbónico, reproduce la creta. Esta putrefaccion suelta continuamente unas bombitas de ayre, que no pueden ser mas que hidrógeno carbonoso.

VII.

Descomposicion del Citrate calcareo por el ácido sulfúrico.

Para expeler completamente el ácido carbónico de quatro onzas de creta, se han empleado veinte onzas de un ácido sulfúrico debilitado, que daba diez y nueve á veinte grados en el pesalicor de Beaumé. Este ácido se hace mezclando tres partes de agua con una de aceyte de vitriolo del comercio; y si este no está bien concentrado se disminuye el agua, y con un facil tanteo se consigue el ácido aquoso en el punto que se desea.

Pa-

Para separar el ácido cítrico unido á la base de las quatro onzas de creta, es tambien claro que la cantidad de ácido sulfúrico indicada arriba debe ser la suficiente: la qual por lo tanto equivale á cinco veces el peso del citrate, ó quinientos por ciento de esta sal terrosa.

He hecho hervir seis onzas de citrate con dos libras de agua y treinta onzas de mi ácido sulfúrico á los veinte grados: despues de medio quarto de hora de ebullicion, y teniendo cuidado de remover la mezcla con una espátula de plata, todo el citrate le he hallado cambiado en sulfate calcareo. Filtrada esta mezcla por un papel sin cola la puse á evaporar, y se depositó algo de sulfate, de suerte que tuve que hacer quatro filtraciones consecutivas para separarle enteramente de sus depósitos terrosos.

Puede abreviarse la separacion de este sulfate, mezclando el líquido, evaporado hasta consistencia de xarave, con una cierta cantidad de espíritu de vino. Este proceder debe seguirse siempre que no se quiera extraer una grande cantidad de ácido cítrico, sino lo mas puro que es posible.

La consistencia de xarave claro no es aun el punto suficiente para que el ácido cítrico llegue á cristalizar; es necesario darle aun mayor consistencia, como es la de un xarave cocido: esto consiste en que dicho ácido toma muy poca agua

en

en su cristalizacion. Yo obtuve tres onzas y media ó veinte y quatro ochavas de cristales bastante grandes: las dos ochavas que me faltaban para completar las treinta, que segun la proporcion arriba indicada debian dar las seis onzas de citrate, quedaron en el agua madre; pero como no me pareció que pudiese haber en ella pasado de media ochava, es claro será el ácido de sesenta y siete á sesenta y ocho por ciento, como lo tengo indicado.

VIII.

Aunque el citrate esté blanco y bien lavado, no dexa por eso de haber fixado algo de materia extractiva, cuyo color aparece en los líquidos despues que se le descompone: de ahí resulta que es dificil el obtener los cristales blancos, á no ser despues de volverlos á cristalizar dos veces á lo menos. En esto se porta como otras tierras y sales terrosas que se unen y fixan á las partes colorantes. El citrate que se puede extraer del zumo de agraz por medio de la creta, tiene con particularidad este mismo inconveniente: de suerte que si no se le separa al instante del líquido, toma un color de violeta, que no se le puede quitar por varias veces que se lave.

Evaporada al sol una onza de zumo de limon del que se empleó en estas experiencias, ha dexado quarenta y ocho granos de residuo seco; y sien-

siendo treinta y quatro granos los que se han hallado de ácido cítrico, se sigue que el extracto, la goma y un poco de ácido málico juntos, forman los catorce granos restantes. Estos quarenta y ocho granos de diversos principios quedan, pues, disueltos en tres onzas, siete ochavas y veinte y quatro granos de agua: es decir, que ellos forman $\frac{1}{54}$ del zumo de limom.

IX.

Conseqüencias.

De lo que se acaba de ver se sigue: que el mucilago y la materia extractiva son, como lo descubrió Schéele, los principios corruptibles ó fermentativos del zumo de limon; y que no siendo apropósito para privarle de estos principios, ninguna de las recetas propuestas para su concentracion, es de absoluta necesidad el recurrir al método que propone dicho Autor. Este método sería muy practicable en grande; pero para ello es necesario usar de vasijas de plata ó de estaño fino, y desterrar absolutamente las de tierra barnizadas con plomo, exceptuando las de loza, porque el plomo que entra en su barniz se halla de tal modo vitrificado, que no puede ser atacado por el contacto de los ácidos.

Causa dolor el tener que manifestar que se

hallan freqüentemente en el comercio xaraves de limon que contienen óxîde de plomo: en efecto, basta echar en estos xaraves un poco de agua hepática para enturbiarlos, lo que es un indicio cierto de la presencia de plomo ó de cobre. Con este motivo no puedo pasar en silencio una reflexîon que me ocurre, por lo mucho que interesa á la salud pública; y es que haria mucho honor á nuestros boticarios, y les mereceria el reconocimiento y la preferencia del público, el tener un par de peroles de plata para la preparacion de los zumos, xaraves, extractos, &c; y sin querer pasar plaza de reformador, podria añadir, que ningun candidato deberia ser admitido á exercer el delicado arte de la Farmacia sin tener dicho par de vasijas, y algunos otros pequeños utensilios de plata, como los tienen en las Boticas Reales.

Pero volvamos á nuestro asunto, y consideremos por un momento cada uno de los principios de nuestro zumo de limon relativamente á la fermentacion. En rigor ninguno de ellos es capaz por sí solo de pasar á la fermentacion espirituosa, ni aun á la ácida: la parte extractiva camina con mucha rapidez á enmohecerse. A pesar de esto quando se hallan naturalmente mezclados con zumos azucarados, tales como el de uva, el de manzanas, de cerezas, de bayas de sauco, &c.&c. pasan muy bien á un estado nuevo, que si no es

pa-

para ellos el de la fermentacion espirituosa, es sin embargo un estado que asegura la conservacion comun de todos estos principios. Sea, por exemplo, el zumo de grosella, que es uno de aquellos que á causa de su exceso de ácido, no producen mas que un vino malo, ó un mal producto espirituoso. Los principios que entran en este zumo son mucilago ó goma, jaletina, extracto, ácidos cítrico y málico, &c. Si se le dispone para que fermente en un tiempo caluroso, no se presta á ello sino con bastante languidez, porque el azucar, que es la base de este movimiento espontaneo, no se halla allí en la cantidad necesaria; pero si se le añade azucar como cosa de una á dos onzas por libra de zumo, se llega á producir un verdadero vino, aunque verde ó ácido, porque el principio ácido predominante no ha permitido otra cosa. En una palabra, este zumo es la imagen de aquellos zumos de uva que no han podido madurar, por haber sido el año de muchas aguas y frio. En este vino y en todos los de su especie parece que el ácido primitivo no se ha alterado por la fermentacion á lo menos sensiblemente; de suerte que si se hubiese apreciado la cantidad de ácido cítrico de este zumo antes y despues de la fermentacion, podria muy bien hallarse en toda su integridad, quando es muy probable que las partes gomosas y extractivas ya no se encontrarian,

ó á lo menos en una proporcion mucho menor.

Ahora, si en vez de suspender la fermentacion espirituosa de este zumo, se la llevára sin dilacion hácia la fermentacion ácida, se llegaria sin duda alguna á obtener un vinagre de grosella, cuyas partes mucosa y extractiva acetisadas, si se puede decir así, no serian capaces de nueva alteracion, asi como no lo son las que entran en la composicion de todos los vinagres, que segun creo aguantan muy bien los calores de la linea. Esto supuesto, convendria sujetar el zumo de limon á la experiencia de una fermentacion ácida por medio de una corta cantidad de azucar: llevar esta fermentacion hasta su *maximum* de acidez: someter despues el zumo de limon avinagrado á la analisis química, si fuese posible, y en seguida á la prueba del mar. ¿Quién sabe si el ácido cítrico no se hallaria en toda su integridad despues de la fermentacion, como le sucede al tártaro; ó á lo menos, si hallándose desembarazado de la mayor parte de los principios que, como se ha visto arriba, se oponen á su cristalizacion, no se podria lograr su separacion total, bien sea por sola la concentracion ó bien auxiliada con un poco de espíritu de vino? Esta especie de experiencias se deben emprender en países cálidos, y hacerlas en grande, si se quieren tener resultados mas convincentes que los que podrian lograrse en Castilla.

Co-

Como el ácido cítrico cristalizado goza de una acidez muy viva, me pareció conveniente comparar una agua de limon hecha con estos cristales, con la que se puede hacer con zumo fresco de limon. Se tomó primero el zumo de un limon descortezado, y se fué buscando por el tanteo el peso necesario de este zumo para hacer un quartillo de bebida bien sazonada con azucar; para lo qual fueron necesarias de ocho á nueve ochavas. Vimos arriba que una onza de zumo de limon, del que sirvió para las experiencias, contenia cerca de treinta y quatro granos de ácido cítrico, junto con una muy corta cantidad de ácido málico. En conseqüencia se hizo otro quartillo de limonada con la misma dosis de azucar que el anterior, y con treinta y quatro granos de ácido cítrico. Una y otra salieron tales, que ninguna de las personas que se llamaron para probarlas, pudo hallar diferencia de una á otra, á excepcion solamente de un no sé qué de mas agradable que se percibia en la última. Al principio no se pudo descubrir en qué consistia esta diferencia; pero volviéndolas á probar repetidas veces, convinieron al fin todos los asistentes, que la primera limonada ocasionaba una cierta aspereza que no tenia la limonada hecha con el ácido cítrico, lo que atribuyeron con razon al poco principio astringente del zumo de limon.

mon. En efecto, habiéndole echado algunas gotas de nitrate de hierro al zumo de limon fresco, y saturado despues de potasa, le hicieron tomar el color vinoso, indicativo del principio astringente.

A esta parte astringente del limon se debe atribuir sin duda que ordinariamente se suele cerrar el vientre despues de beber limonada: de donde se sigue que en las enfermedades en que es peligroso este síntoma, deberia preferirse esta bebida hecha con ácido cítrico.

Terminaré esta Memoria indicando los medios de evitar un pequeño acidente, que puede suceder en la operacion del ácido cítrico. Si se emplea mas ácido sulfúrico de lo que se necesita para saturar la base del citrate, este ácido llegándose á concentrar por la evaporacion, volverá á obrar sobre el ácido cítrico, y aun separará de él algunas partes carbonosas: entonces la mezcla se irá ennegreciendo mas y mas, y rehusará dar cristales. Pero este exceso de ácido se remedia calentando la mezcla, y echando en ella un poco de creta, y filtrándola despues para separar el sulfate de cal que se ha formado. Con un poco de práctica es fácil fixar el punto en que el ácido sulfúrico se halla saturado, á fin de no neutralizar tambien el ácido cítrico.

SOBRE LA PREPARACION

DEL ETHER SULFÚRICO.

El ether sulfúrico se ha hecho un remedio tan precioso entre las manos del Médico, que sabe ilustrar su therapéutica con las luces de la Química, que no serán por demas todas las observaciones que puedan hacerse para su mas sencilla preparacion. Todas las obras modernas hablan con extension de los medios oportunos, para sacar este específico con aquel grado de pureza de que depende toda su eficacia; pues es constante que un poco de espíritu de vino, una corta cantidad de azeyte betuminoso, llamado aceyte dulce de vino, y en fin algo de ácido sulfuroso, bastan para degradar sensiblemente las calidades sedativas del ether, y aun para hacerlas desaparecer enteramente, quando es muy grande la cantidad de estos ingredientes, la mayor parte inflamatorios, como lo saben los facultativos. Tal es por consiguiente el defecto de las gotas mas incendiarias que anodinas de Hoffman.

Con motivo de tener que preparar hace poco tiempo una cantidad bastante grande de ether

pa-

para una persona distinguida de la Corte, se me ha proporcionado el poder decir algo acerca de este *modus faciendi*, sobre el qual no pueden extenderse mucho nuestras Obras de Química; porque un tratado elemental de esta Ciencia, que quisiera empeñarse en la exposicion de los detalles prácticos, sería verdaderamente tan fastidioso como interminable. Sin embargo ¡ estos detalles.... ¡*bone Deus*! nuestra salud, la de nuestros padres, de nuestros hijos, de nuestras mugeres, de nuestros amigos, ¿qué digo? la de los Gefes supremos de la Nacion, que nos aseguran la paz y la felicidad, dependen de ellos. Pero ¿quién dará estos detalles en un Reyno, en donde no veo ni gentes ni libros que los enseñen?..... No obstante, la cosa es de muy fácil execucion.

Diez y ocho libras de un espíritu de vino de veinte y ocho á veinte y nueve grados del pesalicor de Beaumé, destiladas en tres veces con veinte y una libras de un aceyte vitriolo, que estaba con el agua como ciento y ochenta á ciento, ó cómo diez y ocho á diez, me han dado cerca de seis libras y media de ether, que despues de despojado de su ácido sulfúrico por medio de la cal en polvo, queda nadando sobre el agua que pasó al mismo tiempo al recipiente.

Rectificado este ether por una nueva destilacion, ha producido de cincuenta y cinco á cincuen-

cuenta y seis onzas, ó cerca de tres libras y media de ether puro.

Práctica.

Como hace ya mucho tiempo que no uso del baño de arena, expondré primero el aparato que he substituido en su lugar.

Sobre la boca de un horno de alambique ó de un horno de ladrillo descansa un marco quadrado de hierro, con tres á quatro alambres atados desde el un lado al opuesto, y de modo que en el centro formen una concavidad, que se introduzca en el horno de siete á ocho pulgadas. En medio de estos alambres está colocada una chapita de hoja de lata de quatro á cinco pulgadas en quadro, y sobre ella un puñado de arena cernida. He aquí el aparato sobre el qual se pone una retorta con trece libras de mezcla: su cuello descansa sobre tres ó quatro ladrillos puestos sobre el borde del horno, á mano izquierda del que está haciendo la operacion, sentados con un poco de tierra blanda; y de este modo dicho cuello queda con bastante firmeza, porque la tierra tarda muy poco en secarse. Las retortas que no contienen un peso tan considerable, se ponen descansando inmediatamente sobre los alambres; pero debí advertir antes que estos deben ser des-

iguales, é ir en diminucion hácia el centro, para que asiente bien sobre ellos la figura esférica de la retorta.

Hecha la mezcla de seis libras de espíritu de vino y siete de aceyte vitriolo en una retorta bien capaz, se la pone inmediatamente sobre la hoja de lata, hallándose ya el horno con carbones hechos asqua. Se ve por esta disposicion que la retorta cargada con una mezcla hirviendo, no pierde nada de su calor, como sucede quando se la pone sobre el baño de arena, calentado segun el método de los Laboratorios: la destilacion se continúa con felicidad, y con mucha mas prontitud que con el baño de arena: además por este método solamente se puede hacer una destilacion por dia, quando por el que llevo indicado se hacen facilmente tres en los dias grandes, aunque no se empieze hasta las nueve de la mañana.

Los Autores recomiendan que se una el cuello de la retorta á su recipiente (que debe componerse de dos vasos esféricos de cristal enfilados y fixos el uno al otro) con tiras de lienzo, humedecidas con cal y clara de huevo; pero no hay cosa mas apropósito para malograr una operacion que esta especie de aparato. Su adherencia á los vasos es tan fuerte, que se expone á quebrarse la retorta con facilidad ó á otro acidente peligroso. Una porcion de miga de pan bien mojada y amasa-

sada entre las manos, es lo mejor que puede discurrirse para unir sin peligro los aparatos.

En la preparacion del ether pueden ocurrir dos acidentes, tal vez con peligro del que hace la operacion: el primero es quando se mezcla el aceyte vitriolo con el espíritu de vino. Como el calor que resulta de esta mezcla es muy superior al que necesita el espítitu de vino para volatilizarse, una porcion de este vapor hace grande esfuerzo para escaparse por el cuello de la retorta; y si el embudo por donde se está vertiendo el aceyte vitriolo, se ajusta exâctamente con dicho cuello, despide dicho aceyte hasta la cara del artista. Pero esto se evita escogiendo un embudo, cuyo tubo sea bastante estrecho para que dexe salida á este torrente de vapores.

El segundo acidente puede ocurrir quando se vá á poner la retorta en el horno, pues como la figura de esta no es como la de un matras, propia para sostener un peso de alguna consideracion, es claro que el peso de trece ó catorce libras no podria menos de separar el cuello de la panza de la retorta. Por lo tanto se cogerá el cuello con la mano izquierda, y al mismo tiempo con una rodilla en la mano derecha se irá sosteniendo el peso, hasta colocar la retorta en su lugar: de modo que no se verifique nunca que la retorta esté solamente sostenida por el cuello. Aunque algunos

te-

temen tambien que el calor repentino llegue á romper la retorta, jamás he presenciado yo este acidente, pues el poco espesor de estas vasijas no permite que esto llegue á verificarse.

Rectificacion del Ether.

Se coloca en el horno con fuego por debaxo la cucurbita del alambique perteneciente al horno en el que se está trabajando, llena de agua hasta la altura suficiente, para que se introduzca en ella como cosa de un par de dedos el centro de los alambres del marco de hierro, que se pone encima de ella. Sobre los alambres y por consiguiente como cosa de dos dedos dentro del agua, que debe estar entre los sesenta y sesenta y cinco grados del termómetro, se pone la retorta, llenas tres quartas partes de su volúmen del primer ether saturado.

Si el ether entra en ebullicion se saca con prontitud de la cucurbita uno ó dos dedos de agua por medio de un sifon de boca, capaz de sacar una libra de agua por cada vez; y si esto no basta, se vierte agua fria en la cucurbita, sin temer que caiga sobre la retorta, pues por esto no se suspenderá la destilacion, antes seguirá bien.

Quando el ether entra en ebullicion sale por la boca del segundo recipiente un corriente rápido

do de ether aeriforme, con una pérdida harto considerable; y aunque se hagan resfrescar los recipientes no se puede llegar á condensar este gas, porque su poca densidad no le permite baxar con prontitud de temple. Pero si la boca del segundo recipiente se dispone de modo que en ella se pueda ajustar un tubo de vidrio, encorbado en ángulo recto, y éste se introduce en un frasco con la mitad de espiritu de vino, se condensará alli con facilidad. Aun quando se gobierne el calor con tal tiento que no se tema que el ether entre en ebullicion, será muy conveniente agregar este pequeño aparato. Por este medio se ve, que la rectificacion del ether, semejante á la de todos los líquidos que no experimentan mutacion en su naturaleza, no produce otro gas que el que se condensa en ether á medida que pasa de la retorta al recipiente.

Las contras del baño de arena en ninguna cosa son mas palpables que en la rectificacion del ether, por la dificultad que hay en conservar el baño en el grado de calor que no exceda al que se necesita para esta destilacion.

Por bien saturado que se halle un ether antes de su rectificacion, conviene poner á parte como cosa de las tres quartas partes del producto, porque lo restante que queda en la retorta, está algunas veces mezclado con un poco de ácido

sul-

sulfuroso. Para esto se quita el recipiente luego que á él hayan pasado dichas tres quartas partes del producto, lo que se hace con facilidad por no estar unido mas que con la miga de pan, y en su lugar se pone otro recipiente pequeño: desocupado el ether se vuelve á poner el primer recipiente, y se continúa la destilacion hasta apurar todo el ether: el residuo es espíritu de vino mezclado con aceyte dulce. Si se quiere llevar la destilacion mas adelante, es necesario dar al baño maría un grado de calor que se acerque al del agua hirviendo. Entonces el espíritu de vino arrastra consigo algo de aceyte dulce, pero la mayor parte queda nadando sobre el agua en el fondo de la retorta.

Además de la saturacion del ácido sulfuroso por las substancias alkalinas, se acostumbra mezclar con el ether una grande cantidad de agua, para quitarle parte del espíritu de vino. Esta práctica es inútil, y roba una buena porcion de ether, que se disuelve en esta agua mezclada con el espíritu de vino. Woulf fué el primero que substituyó con razon la cal á la potasa; pues el ácido carbónico al disiparse ocasiona una pérdida no menos considerable de ether.

De la cantidad de Ether que da el espíritu de vino.

Es dificil señalar con precision la cantidad de ether que da una porcion determinada de espíritu de vino; porque no siendo siempre las mismas la sequedad del espíritu de vino y la concentracion del ácido sulfúrico, es preciso que varíe tambien el producto. Además, la ebullicion de la mezcla, que parece ser el grado de calor propio para la desoxígenacion de este ácido, no siempre se halla sostenida, y entonces porcion del espíritu de vino pasa sin haber tenido parte en esta accion; y el agua, que es el resultado de esta desoxígenacion, debilita mas y mas el ácido restante. Por último, á pesar del grado de calor bastante superior al que hace evaporar el espíritu de vino, queda siempre en el residuo porcion de él fixada por la parte grasienta betuminosa, como no tardaré en hacerlo ver. Todas estas causas concurren con mas ó menos eficacia á dexar una parte del espíritu de vino sin que sobre él tenga accion el ácido sulfúrico.

Segun lo que yo he podido notar salen tres suertes de gases durante la formacion del ether. El primero es ácido carbónico, mezclado con otro gas muy abundante, y que ocasiona una pér-

pérdida grande de ether. Este gas encerrado en la campana neumática, se disuelve abundantemente en agua, la qual se hace ethereizada, y su residuo es ayre comun. Esto se conforma muy bien con las propiedades que se conocen en el ether de disolverse, y formar con los gases y la atmósfera un fluido permanente, y de duplicar su volúmen. En quanto al tercero, y quarto gas, se sabe que no son mas que ácido sulfuroso, é hydrógeno carbonoso. Aunque los datos siguientes no pueden servir sino para el tiempo y lugar en que se han hallado, pueden no obstante ayudar á formar una util aproxîmacion.

Diez y ocho libras de espíritu de vino destiladas con veinte y una de ácido, cuya fuerza hemos señalado ya arriba, han dado cincuenta y seis onzas de ether rectificado; esto es, tres onzas y un noveno de ether por cada libra de espíritu de vino. El espíritu de vino que se extraxo de una aguardiente que fué preciso destilarla dos veces, para elevarlo á los veinte y nueve grados del pesalicor, salió á siete reales y medio la libra; por consiguiente las diez y ocho libras tenian de coste ciento y treinta y cinco reales. Si se supone á ocho reales la libra de aceyte de vitriolo, que es su precio medio en Madrid, tendremos que las veinte y una libras importan ciento y sesenta y ocho reales, y juntos á los ciento y treinta y cin-

co

co anteriores, forman un total de trescientos y tres reales por precio de los dos ingredientes, los quales repartidos entre las cinquenta y seis onzas de ether rectificado, sale cada onza á cinco reales y medio. Pero como en esta estimacion no se comprehenden los gastos y acidentes del trabajo, pondremos á diez reales cada onza. Actualmente se vende la onza de ether á veinte reales; y este es el precio corriente en los paises extrangeros: de donde se ve que se puede sacar una utilidad bastante regular en esta maniobra, mientras no varíe el precio de los ingredientes; pero tambien el público se halla en derecho de pedir á este precio un ether bien rectificado.

De los medios de juzgar de la rectificacion del Ether.

Los facultativos la conocen inmediatamente, vertiendo un poco en la mano, y dexándole disiparse: quanto mas rectificado está tanto mayor es el frio que imprime á la mano: si contiene espíritu de vino, lo descubre el olfato, y mucho mejor si tiene aceyte dulce en disolucion, porque el olor de éste es bien conocido.

Viértase en un vaso pequeño de vidrio, y si puede ser de figura cilíndrica de una pulgada de diámetro, cerca de media onza de ether, y señále-

se con tinta su altura en el vaso, y déxese descubierto en un aposento: si el ether es puro se disipará enteramente al cabo de doce á catorce horas; pero si contiene espíritu de vino, quedará este en el vaso; y la diferencia entre la altura primera y la que señale ahora el espíritu de vino, indicará el volúmen de ether que se haya disipado. Si en este espíritu de vino se halla mezclado aceyte dulce, bastará para conocerlo, echar algo de este espíritu de vino en agua y la volverá lechosa. Sin embargo no debe exîgirse un rigor extremo en esta apreciacion, pues se hallará poco ether que no contenga tambien algo de agua acídula; pero esto no impide el clasificarlo en el primer lugar, porque estos átomos de ácido sulfúrico no pueden ser de ningun modo nocivos.

Creell ha notado con razon que el ether mejor rectificado daba con el tiempo señales de acidez; pero para despojarle de ella basta echar sobre él algunas gotas de carbonate de potasa.

El ether mejor rectificado está con el agua, en gravedad específica, como setenta y dos á ciento: si pasa de este punto, puede sospecharse que se halla debilitado con espíritu de vino ó con agua.

La mejor proporcion de ácido sulfúrico se ha fixado en partes iguales por la mayor parte de los Químicos, que se han ocupado en esta ope-

ra-

racion, como se puede ver en Newton, Frobenius, Boyle, Bohn, Grosse, Roüelle, Beaumé, &c; pero quando el ácido no se halla en su mas alto punto de concentracion, ó el espíritu de vino no es de los mas secos, es ventajoso aumentar algo la cantidad de ácido.

Sobre el Licor mineral anodino.

Federico Hoffman es el primero que ha introducido el ether en la Medicina con el nombre de licor mineral anodino. Parece que este Médico hizo misterio de ello, á pesar que su receta, y hasta la figura del vaso que sirve para prepararla, se hallan en el *Dispensatorium* de Valerius Cordus, 1537, en el tratado *de Secretis* del Médico J. Liebaut, y en otras partes. He aquí las notables palabras de Valerius Cordus: *Segregabis autem unum ab altero statim, ita ut nihil aqueum in oleo relinquatur, nam aqua illa perdit oleum. Solet autem oleum ipsum plerumque aquae innatare.*

Un Boticario de Halle, llamado Mortmayer, ayudado de los avisos de Staahl y de Schulzius, llegó á descubrir la composicion del licor anodino, y la varió á su arbitrio; pero este proceder se perdió insensiblemente, y ya no conocemos

el verdadero proceder de Hoffman. Pero sea la que fuese esta receta, lo cierto es que los progresos y nuevos descubrimientos que se han hecho en la Medicina, hace mucho tiempo que tienen proscritas estas mezclas contradictorias de dos substancias, la una calmante y la otra inflamatoria, qual es el ether mezclado con tanto espíritu de vino, cargado de aquel aceyte que queda despues de la rectificacion del ether. Por fortuna estas pequeñas dosis de licor anodino, prescritas por el comun de aquellos Médicos que se glorían de ignorar la Química (es decir el arte de conocer la naturaleza y propiedades de los cuerpos naturales, llamados medicamentos), pierden sus qualidades buenas ó malas en los líquidos que les sirven de excipiente. Pero siempre le es permitido á la humanidad que padece y yace en el lecho del dolor, el esperar, y aun clamar, para que siguiendo el exemplo de toda la Europa, se dediquen nuestros Médicos al estudio de la Química, por ser la única ciencia que puede servirles de guia para la aplicacion de los medicamentos, así como la Anotomía les conduce al conocimiento de las enfermedades.

Del residuo del Ether.

Mr. Cadet, de la Academia de las Ciencias, ha

ha recomendado, siguiendo á Vogel, mezclar en distintas veces nuevo espíritu de vino á este residuo. Pero este proceder tiene dos grandes contras: la primera es que no da mas que una cantidad muy corta de ether, de ningun modo proporcionada á la que se gasta de espíritu de vino; y la segunda, que este ether cargado de aceyte dulce que queda nadando en el residuo, y del principio odorífico que la reaccion del ácido ha llevado á la apariencia de betun, se halla sobrecargado de un olor particular y nada propio del ether. Apenas se sacan quatro á cinco onzas de este ether de cinco libras de un espíritu de vino á los veinte y quatro grados; y á la verdad hallándose debilitado el residuo por una cantidad tan grande de agua, producida por la descomposicion de ácido y de espíritu de vino ¿qué puede esperarse de semejante ácido, por muy rectificado que esté el espíritu de vino que se le mezcle? Este ácido se halla ahora, quando mas, con el agua como ciento y cincuenta á ciento, siendo así que su proporcion era de ciento y ochenta y tres antes de haber hecho la mezcla.

Es imposible executar la destilacion de este residuo por bien que se gradúe el calor; sin embargo, para convencerme mejor, destilé en una tetorta que cabía de quatro á cinco quartillos, una mezcla de dos á tres onzas de aceyte vitriolo y de es-

pí-

píritu de vino. Luego que pasó el ether se entumeció el residuo como acostumbra, pero no pudo llegar hasta el cuello de la retorta. Se mantuvo algunos minutos en este estado de intumescencia, y luego volvió á baxar: con lo que conocí claramente, que todo lo que tiene apariencia de betun se habia convertido en carbon, el qual se separaba del líquido, que se conservaba siempre negro, pero sin aquella intensidad ni aquel aspecto grasiento que antes. Continuando la destilacion se elevó el ácido, acompañado de una gran porcion de ácido sulfuroso, y de cada vez mas concentrado: por último, esta destilacion no produxo mas que un aceyte de vitriolo puro, aunque teñido de un color obscuro baxo, que provenia del carbon disuelto y volatilizado. Lo que quedó en la retorta, que era de bastante volúmen, se volvió á calentar hasta hacerlo asqua, pero no se sublimó nada; y habiendo roto la retorta se reconoció ser un carbon puro é insípido.

Hasta ahora no se ha podido conseguir extraer la grande cantidad de ácido sulfúrico, que contiene este residuo. Beaumé aconseja que se filtre al trabés de aquellas botellas que se fabrican en Picardia y se llaman de *gres*, derivado sin duda de la voz *greda*, como otras muchas palabras de la lengua castellana que ha conservado esta Provin-

vincia; pero esta filtracion, aunque posible de hacerse como he tenido ocasion de verlo, no se practica ni practicará á causa de su demasiada lentitud; y el ácido sale colorado por el carbon que pasa en disolucion. En los grandes Laboratorios se emplea hoy dia este residuo para extraer el ácido fosfórico de los huesos: voy á indicar el medio de conseguir esta purificacion.

Clarificacion del residuo del Ether.

Se mezcla este residuo con dos partes de agua, de lo que resulta algun calor; y si se guarda en una vasija de vidrio, se verá que sobre su superficie se levanta una especie de crema carbonosa.

Para filtrarlo se tapa interiormente con pedazos de arpillera el cañon de un embudo, y encima de él se pone un filtro de papel. Se vierten cinco á seis onzas de la mezcla, y se la dexa así por espacio de una hora. A no ser por la arpillera el filtro se abriria, pero con aquel apoyo da de sí un poco el papel sin llegarse á desgarrar, y se continúa vertiendo igual cantidad de mezcla de hora en hora hasta su conclusion. El filtro puede abrirse en algunas partes de la circunferencia del embudo; pero el carbon que se va depositando cierra estas aberturas, de modo que la filtracion se hace con bastante prontitud. Se puede filtrar en

dos

dos á tres dias una arroba de esta mezcla, sin necesidad de tener que renovar el filtro.

Este licor que se acaba de filtrar, mezclado con igual volúmen de agua, y puesto entre la vista y la luz, parece una infusion de café; pero visto de modo que se tenga el vaso á la izquierda y la luz á la derecha, ya no parece tan transparente, é imita los iris de la infusion del palo nefrético; estos reflexos son causados por la parte aceytosa mas diseminada que disuelta en este licor.

Despues de filtrado se destila en una retorta de vidrio y á fuego desnudo: la destilacion se verifica sin intumescencia, y llega al estado de aceyte vitriolo con igual prontitud que un ácido sulfúrico puro. Este estado es facil de conocer; pues á pesar del calor que va en aumento, el cuello de la retorta se resfria, y la destilacion cesa espontaneamente.

Este aceyte de vitriolo está con el agua como ciento y ochenta y tres con ciento, término fixo y ordinario de todos los buenos aceytes de vitriolo del comercio. Es muy moreno, y dexa al rededor de la retorta algo de carbon que no ha podido disolver; pero sin sacarlo del fuego, se le echa como media ochava de nitro por libra y se le hace hervir: sale entonces porcion de gas nitroso, y el ácido toma una blancura perfecta; y teniéndole hirviendo por espacio de un quarto de hora, sa-

sale mas concentrado que el del comercio, pues está con el agua como ciento y ochenta y seis con ciento. La theoría de este blanqueo es muy sencilla para que nos detengamos en explicarla. Tal es el método facil y ventajoso de aprovechar este residuo, que hasta ahora no ha servido mas que para ocupar vasijas y embarazar los Laboratorios.

De los productos de la destilacion del residuo filtrado.

A las primeras impresiones del calor sale un poco de espíritu de vino aceytoso y turbio, mezclado con ácido sulfuroso. Este continúa saliendo por algun tiempo: despues le sucede algo de agua, hasta el momento en que la concentracion del residuo ocasiona una nueva produccion de ácido sulfuroso. Quando se acerque al término de la concentracion conviene moderar el fuego, á causa del depósito de carbon, que se va haciendo en el fondo de la retorta, además que el hervor repentino puede hacer salir parte del líquido, y romper el cuello de la retorta.

Exâmen del líquido filtrado por los reactivos.

No se descubre en este líquido ninguna cosa metálica por los medios conocidos: el agua hepá-

tica se descompone en él por el encuentro del ácido sulfuroso: los álkalis aclaran un poco su color, pero no se verifica separacion de cosa ninguna: lo mismo sucede con los prusiates salinos.

Dicho líquido no contiene, además de los productos mencionados arriba, mas que carbon en disolucion.

Exâmen de la crema carbonosa.

Lavada esta materia sobre un filtro, y despues de seca es casi tan ligera como el humo de pez: por bien que se haya lavado, siempre retiene algo de ácido sulfúrico, como lo demuestra su sabor al cabo de algunos dias.

Echada sobre las asquas humea, y despide un olor de ácido sulfuroso y de goma laca: su carbon es muy abultado. Si se destilan cien partes de este polvo dexan de quarenta y tres á quarenta y quatro de carbon: lo demas del producto es agua un poco aromática, dos á tres gotas de aceyte ligero, ácido sulfuroso, y un poco de azufre y gases, si se aumenta el calor.

El espíritu de vino disuelve una parte de este polvo: su tintura es de color de carbon disuelto: se mezcla con el agua sin enturbiarla; y si se evapora el espíritu de vino resulta un residuo seco, pulvurento, que difiere poco del carbon: el agua

agua disuelve una gran parte de este residuo.

Esta última disolucion tiene todas las propiedades del carbon disuelto en ácido nítrico: los álkalis, el espíritu de vino, y el agua hepática no ocasionan en ella novedad ninguna. Se precipita esta disolucion por la del mercurio en ácido nítrico, y por las de estaño fresco ó sobreoxîgenado: las lacas obscuras que resultan, se parecen enteramente á las de la disolucion del carbon.

De estos datos resulta evidentemente que el aceyte betuminoso de este residuo es mucho menos considerable que lo que parece. Parte de él se halla en el líquido filtrado: lo que demuestra tambien la tintura espirituosa del polvo negro, por la facilidad con que se mezcla con el agua. La completa descomposicion de las tinturas espirituosas y aquosas por las disoluciones citadas hace ver suficientemente, que la base de este residuo no es mas que carbon, dividido en un punto extraordinario; y por consiguiente soluble en el agua, en el espíritu de vino, en los ácidos y álkalis. Tal es el de pino, de sauce, de roble, &c. disueltos en el ácico nítrico, el qual roban á este ácido las tres disoluciones metálicas. A este carbon se junta el poco aceyte que hemos citado, y en fin un poco de azucar tan aproxîmada quanto es posible al estado de carbon.

agua disuelve una gran parte de este reactivo.

Esta última disolucion tiene todas las propiedades del cauchu disuelto en todos estos líquidos: los álcalis, el espíritu de vino, y el agua hervida no producen en ella mudanza alguna. Se obtiene esta disolucion por la destilacion en frio del nitro, y por la de estado frisco o sobrenadante las leyes observas que resultan, se parecen enteramente á las de la disolucion del cauchu.

De estos datos resulta evidentemente que el nitro tetrahedro de que se trata es tambien mesomorfo, que la que precisamente se halla en el líquido nitroso, la que determina tambien la forma regulares de polígonos, por la facilidad con que se mezcla con el agua, la completa descomposicion de la materia es pútrida y pujanza por las soluciones alcalinas hace ver palpablemente, que la base de este cauchu no es sino que carbon, dividido en un punto extremo limpio: y por consiguiente volatilizado en el agua en el espíritu de vino, los aceites y álcalis. Tal es el de pino, de sasafras, de todos los aceites en el acido nítrico, el cual reduce á este solo los resultados nitrosos. A este carbon se junta el nitro acrylo que le hace cristalizar, y en un modo de manifestar tan aproximado quanto es posible al estado de carbon.

INDAGACIONES

SOBRE EL VINAGRE RADICAL.

Para obtener el vinagre radical se destila una cantidad de verdete ó acetite de cobre; pero si sus cristales no se han hecho polvo de antemano, decrepitan y saltan hasta el cuello de la retorta, tiñendo de verde el vinagre. Hácia el fin de la destilacion se tiene que aumentar el fuego, y entonces el ácido volatiliza, y arrastra tambien porcion del acetite, el qual llenando el cuello de la retorta, llega por último á formar del producto una nueva disolucion de cobre.

Para despojar el vinagre de este cobre, se le vuelve á destilar á un fuego suave; y si se hace la operacion con una libra de vinagre, es necesario dexar algunas onzas en la retorta, para no exponerse á echar á perder otra vez el trabajo con nueva mezcla de cobre; pero este inconveniente he llegado á evitarle del modo siguiente. Hago pasar una corriente de hidrógeno sulfurado en el producto de la primera destilacion, con lo qual todo el cobre se precipita en forma de un polvo pardusco, sin quedar ni un átomo de él en la di-

so-

solucion: el vinagre queda entonces con un color amarillo; y á pesar del olor ácido se percibe muy bien el olor empireumático que le inficiona. Se le vuelve á destilar dexando en la retorta como cosa de media ochava, con lo que se consigue un vinagre radical muy blanco, pero muy distante de tener aquel olor genuino y puro que le es propio. En efecto basta mezclarle dos á tres veces su volúmen de agua, para que al instante llegue á dominar el olor empireumático, y para que sobresalga con toda su energía.

La media ochava del residuo que queda en la retorta, tiene un color muy encendido: se congela por el resfriamiento, lo que sucede igualmente á las últimas gotas de ácido que quedan en el cuello. Para sacarle de la retorta se vierte en ella un poco de agua: entonces el aceyte requemado, que estaba perfectamente disuelto, se separa, y queda nadando en gotas negras en medio del líquido. Este aceyte es el que volatilizándose con el vinagre, le comunica aquel olor desagradable que he citado anteriormente; y aunque los que le usan comunmente no se quejan de este defecto por no conocer vinagre mas puro, y porque el olor penetrante del ácido lo encubre en gran parte, no dexan los facultativos de reconocer al instante este mal olor: la disolucion de este aceyte empireumático no hay que extrañarla, pues

sa-

sabemos que el vinagre radical disuelve muy bien la resina copal.

De la cantidad del vinagre radical.

De varias destilaciones hechas con el mayor cuidado resulta, que cien partes de acetite de cobre escogido, y bien limpio de algunas pequeñas astillas de madera, &c. dan comunmente cincuenta y dos y media de vinagre, y treinta y quatro á treinta y cinco de residuo: el producto de una destilacion de dos libras de acetite le he hallado en esta misma proporcion. Sumando las cincuenta y dos partes y media de vinagre con las treinta y quatro á treinta y cinco de residuo, y restándolas de las cien partes de verdete que pusimos á destilar, nos resulta un *deficit* de doce á trece partes: veamos por la análisis del residuo en qué consiste esta pérdida.

Exâmen del residuo.

El cobre se halla en este residuo en el estado metálico: su color y brillo lo manifiestan aun al través de la retorta. Con este motivo congeturó Berthollet que el oxîgeno, con la ayuda del qual se hallaba disuelto el cobre en el ácido acetoso, se unia á este último, y le comunicaba

aquel

aquel exceso de acidez, que diferencia al ácido acetoso del vinagre radical; pero no tardaremos en echar de ver que no sucede así; que el oxîgeno, por exemplo, tiene muy distinto empleo, y que el vinagre radical exîste tal, y enteramente formado en el acetite de cobre.

Se vierte algo de agua sobre el residuo de la retorta, y despues un poco de ácido nítrico: el cobre se disuelve al instante con violencia por su considerable division, y sale gas nitroso con abundancia. Se continúa echando ácido hasta la total disolucion del metal; y despues se filtra y lava lo que queda insoluble. Este último residuo es carbon; su division es igual ó aun acaso mayor que la del cobre; y por esta razon se echó primeramente agua en el residuo, para detener la accion del ácido nítrico sobre el carbon: en fin de la extrema sutileza de este combustible depende inegablemente el poder concretar el oxîgeno atmosférico, y producir los fenómenos ordinarios de los pyróforos. Este carbon que queda en el filtro es por lo comun de quatro á quatro partes y media, sobre las treinta y cinco restantes del quintal de acetite destilado, lo que manifiesta que el cobre se halla en esta sal metálica en razon de treinta por ciento.

Los que hayan visto la grande tenuidad del residuo del acetite de cobre, no se admirarán quando se les diga, que si se pudiesen contar todas las mo-

moléculas de cobre unidas á una de carbon, se hallaria que pasaban de diez mil: luego quatro granos de carbon divididos por treinta granos de cobre, compuestos cada uno de diez mil moléculas, deben considerarse como divididos por trescientos mil; y por consiguiente cada grano de carbon se debe suponer dividido en setenta y cinco mil partes: division que aun acaso es mas excesiva en la realidad, si se considera lo dificil que le es al carbon atraher el oxîgeno en el temple ordinario. Pero volvamos al cobre del residuo.

Como no creo que el óxîde de cobre que da color al vinagre, pueda pasar de media ochava, se puede considerar que el cobre sube á treinta ó treinta y un granos por ciento en el acetite; pero treinta y un granos de cobre dan de treinta y ocho y tres quartos á treinta y nueve de óxide: luego es preciso que el vinagre que satura á este óxîde sea de sesenta y uno á sesenta y dos por ciento.

Cien partes de cobre dan ciento y ochenta de carbonate; y este carbonate metálico, privado de agua y de ácido carbónico, se reduce con bastante uniformidad á ciento y veinte y cinco partes de cobre oxîdado. El carbonate que da un quintal de acetite con el auxîlio de la potasa es de cinquenta y seis: luego hallaremos por el cálculo que el cobre contenido en este carbonate es de treinta enteros y nueve décimas; y toman-

do ahora treinta y uno para simplificar el cálculo, tendremos que el óxîde que corresponde á esta cantidad es de treinta y ocho y tres quartos: cantidades que concuerdan entre sí todo lo que pueden permitir algunos pequeños errores, que son inevitables en la práctica. Consideremos ahora nuestro vinagre radical.

En lugar de sesenta y uno á sesenta y dos de vinagre, no se sacan por la destilacion mas que de cinquenta y dos á cinquenta y tres, por lo que tenemos de ocho á nueve de pérdida ¿qué ha sucedido, pues, con este ácido? Es evidente que él ha sido destruido: que el carbon mezclado al cobre es uno de sus residuos, como tambien el aceyte empyreumático que echa á perder el vinagre, y el gas hydrógeno, que sale acompañado de ácido carbónico durante la destilacion del verdete.

Dixe arriba que el oxîgeno del cobre se empleaba muy distintamente de lo que imaginaba Berthollet: en efecto él se une al carbon del vinagre para formar el ácido carbónico de que se acaba de hablar; y el hallar aun aquellas quatro ó quatro partes y media de carbon en el residuo, consiste en que ocho partes de oxîgeno no pueden absorberlas para transformarse en ácido carbónico, pues segun la proporcion hallada por Lavoisier, las dichas ocho partes de oxîgeno no pueden transformar mas que tres partes de carbon en ácido

do carbónico. Pero no por esto son siete partes las de carbon del vinagre destruido, porque el aceyte empyreumático retiene tambien una parte. Sin embargo debe observarse que alguna porcion de este carbon es el resultado de los fragmentos de madera, y algunas otras pequeñas eterogeneidades que la disolucion por el agua descubre en los acetites del comercio.

Resumiendo las cantidades de los varios elementos del acetite de cobre, pueden representarse del modo siguiente.

Cobre.....	31 .
Oxîgeno.....	8 .
Acido obtenido...	52 $\frac{1}{2}$.
Acido destruido...	8 $\frac{1}{2}$.
	100 .

En esta tabla no se incluye el carbon, por ser el resultado del ácido que se destruye. Nótese de paso que el acetite de cobre no es el único de su especie, en cuya destilacion se verifica la descomposicion del ácido acetoso: esto mismo se verifica en la destilacion de los acetites de plomo, de zinc, de mercurio y aun de potasa, como lo ha hecho ver Berthollet.

Recomposicion del acetite por el ácido acetoso y el carbonate de cobre.

Mil y seiscientos granos de vinagre destilado no han podido disolver, aun con el auxîlio de la ebullicion, mas que veinte y seis granos de carbonate: de donde han resultado quarenta y seis á quarenta y seis granos y medio de acetite cristalizado y desecado. Veamos ahora si este acetite se parece al del comercio.

Veinte y seis granos de carbonate de cobre dan diez y ocho granos y $\frac{1}{18}$ de cobre oxîdado; y supuesto que el acetite del comercio se compone de treinta y nueve por ciento de óxîde, se puede formar la proporcion siguiente: $100 : 39 = 46 : \frac{39 \times 46}{100} = 17\frac{94}{100}$, cantidad que se acerca mucho á diez y ocho, base de nuestros quarenta y seis granos de acetite. En órden al ácido tambien son proporcionales: $100 : 61 = 46 : \frac{61 \times 46}{100} = 28\frac{6}{100}$, cuya cantidad unida á diez y ocho, forma los quarenta y seis granos de acetite con muy corta diferencia. De aquí se sigue que como mil y seiscientos granos de vinagre no dan mas que veinte y ocho de ácido radical, este ácido no entra en el vinagre destilado mas que en

en la proporcion de $\frac{1}{77}$. Sabido esto es fácil concebir que el ácido real de mil y seiscientas partes de vinagre destilado, reducido á un volúmen tan pequeño, no puede menos de presentarse con toda aquella energía de olor y de accion que es propia del vinagre radical; y aun estoy persuadido que el vinagre destilado concentrado por el hielo, hasta no ser mas que $\frac{1}{77}$ de su cantidad, no diferiria sensiblemente del vinagre radical: lo que procuraré averiguar.

Extraccion del vinagre radical por el gas hepático.

Hágase pasar una corriente de hydrógeno sulfurado por una disolucion saturada de acetite de cobre: este último privado de oxîgeno, se precipitará combinado con el azufre, y tomará un color azul obscuro en estando seco. Si despues de la filtracion aun permanece verde el líquido, acábese de precipitar el cobre por el gas, y fíltrese de nuevo; y se tendrá un vinagre radical aqüoso, pero mas fuerte que el vinagre destilado. Rectifíquese este vinagre por medio de una destilacion suave, para separar de él la mayor parte del ácido aqüoso, y quedará en la retorta un ácido, no tan concentrado como el que se extrahe por destilacion del acetite, pero bastante fuerte para que

na-

nadie pueda dexarle de reconocer por vinagre radical.

De la pesantez específica del vinagre radical.

He dividido en tres porciones el producto de una libra de vinagre rectificado: la primera y segunda estaban con el agua como ciento y cinco con ciento; y la tercera como ciento y seis con ciento.

Descomposicion del acetite por el ácido sulfúrico.

Habiendo tentado esta descomposicion por ácidos de diferentes grados de fuerza, me han resultado vinagres mas ó menos concentrados, pero con ninguna otra particularidad digna de hacer mencion de ella. Creia que para no exponer estos vinagres á que se mezclasen con ácido sulfúrico, debia asegurarme de antemano de la justa cantidad que se necesitaba de este ácido, para saturar el óxîde del acetite; despues de haber trabajado baxo este plan, conocí que la descomposicion del acetite por el ácido sulfúrico seguia una ley particular; y habiéndome dedicado á averiguarla, he hallado los resultados siguientes. Adviértase que el ácido sulfúrico que he empleado, estaba con el agua como ciento y ochenta y tres con ciento.

verdete.	*ácido sulfúrico.*	*vinagre radical.*	*relacion con el agua.*
100 dragmas.	48 dragm.	54 dragm. y 48 granos.	106 : 100
100 dragmas.	64 dragm.	59 dragm. y 16 granos.	106 : 100
100 dragmas.	72 dragm.	62 dragm. y 16 granos.	106 : 100

Se ve que el producto de la tercera casilla corresponde con corta diferencia á la cantidad de vinagre contenida en cien partes de acetite.

El ácido sulfúrico que se vierte sobre el verdete hecho polvo, se calienta y endurece con él; pero á poco rato pasando el vinagre del estado concreto al de líquido por el calórico que absorbe, liquida la mezcla, y entonces se completa la descomposicion del acetite. El calor mas suave, avivado un poco hácia el fin, hace pasar todo el vinagre: en llegando á este punto la destilacion cesa por sí misma, y si se aprieta el fuego sale agua acídula y sulforosa, que es la que retiene el sulfate de cobre: de lo que le resulta al vinagre la ventaja de concentrarse, pues prefiere el agua adherirse al sulfate que ocupa el fondo de la retorta. Ninguno de los recipientes necesita enlodarse; basta refrescarlos con lienzos mojados, y lo mismo se hará con el cuello de la retorta.

El

El vinagre radical, asi como el ácido sulfúrico y otros, pierde con mucha prontitud la espansion vaporosa, y se condensa sin pérdida ninguna. El residuo del primer caso ofrece una porcion de verdete sin descomponer; en el segundo, el ácido sulfúrico se halla en una proporcion superior á la que es necesaria para la saturacion del óxîde de cobre; y á pesar de esto no da todo el vinagre contenido en las cien partes de acetite, á menos que no se aumente mucho el calor. Esto procede de que el ácido sulfúrico, cuyo volúmen es bastante reducido en comparacion de el del verdete, no logra con facilidad ponerse en contacto con todas las partes de esta sal. Esta se aterrona, se cubre de sulfate de cobre, y no puede obrar sobre ella el ácido sulfúrico, hasta que el aumento del calor le reduce al estado vaporoso; pero en este mismo temperamento el acetite se descompone espontaneamente, y con los inconvenientes del empireuma, se vuelve á caer en el caso de una destilacion ordinaria de verdete. De aqui resulta que es necesario seguir otra ley que la que prescribe la relacion del óxîde al ácido sulfúrico; y esta ley es la de un contacto suficiente entre el verdete y el ácido que debe descomponerle. El calor suave, con el qual se eleva el vinagre, quita todo temor de que suba con él ninguna cantidad de ácido sulfúrico.

Com-

Comparacion de este vinagre radical con el primero.

Ambos tienen la misma pesantez específica; siendo evidente que por poco que el último se hallase mezclado con ácido sulfúrico, su pesantez sería mucho mayor que la del primero. Calentado en una cuchara sobre la llama de una vela, cuece, se inflama, y se disipa sin dexar ningun residuo, del mismo modo que le sucede al primero.

A imitacion del vinagre radical, disuelve el alcanfor con prontitud y abundancia; con cuyo motivo me ocurre advertir, que sería muy conveniente á los médicos, cirujanos, enfermeros &c. que llevasen siempre consigo esta disolucion en unos pomitos, para evitar los malos efectos de los miasmas pestilenciales que se notan en las alcobas de los enfermos, en los hospitales, prisiones y otros lugares contagiosos.

Aunque no lo descubre claramente el olfato, contiene algo de ácido sulfuroso quando es reciente y ha sido luego embotellado: para asegurarme de ello he usado del medio siguiente, indicado por Berthollet. Eché en un frasco de cristal bien tapado una dragma de este vinagre con un pedacito de alambre delgado: á poco tiempo, descomponiéndose el ácido sulfuroso con el contacto de este metal, produxo una nuvecilla al rededor del alambre, y éste se ennegrecio á ex-

pensas del oxîgeno de dicho ácido; y privado el azufre de su disolvente se precipitó en el frasco. Nada de esto sucede si el vinagre ha estado uno ó dos dias sin tapar en el recipiente; porque en este caso, la atmósfera completa la oxîgenacion del ácido sulfuroso, convirtiéndolo en ácido sulfúrico. Por lo que se ve, que evitando el inconveniente del empireuma se cae en el del ácido sulfuroso; pero con la diferencia que este último no tarda en desaparecer, quando el primero subsiste aun despues de las rectificaciones. Es cierto que podrá decírseme que quando este vinagre no contenga ya ácido sulfuroso, le va á reemplazar el ácido sulfúrico; pero á esto respondo, que respecto al uso que se hace de este vinagre, la mezcla del ácido sulfúrico no es de grande inconveniente, aun quando no hubiese medio para hacerle desaparecer; y asi quando se le destina para algunas experiencias se le añade un poco de disolucion de barita por el vinagre radical, y se le vuelve á destilar, dexando en la retorta cerca de una onza de residuo por libra: tratado el vinagre de esta manera no enturbia ya las disoluciones baríticas.

Es bien dificil en efecto que el ácido sulfúrico concentrado, hallándose en contacto y ayudado del calor, no descomponga algo de vinagre radical; de lo que resulta por una parte el ácido sulfuroso, y por otra algunas nuvecillas de materia

ria carbonosa, que aparecen en la disolucion del sulfate, residuo de la operacion.

El vinagre radical expuesto al contacto del ayre no se evapora con mas prontitud que el agua. El que se extrahe por medio del ácido sulfúrico no dexa ningun residuo despues de su evaporacion; pero el que se obtiene directamente del verdete, dexa de dos á tres por ciento de unos cristales de una naturaleza que me es desconocida. Tienen un sabor fresco, ácido, mezclado del sabor del ácido de succino: y segun creo son análogos á los que ha descubierto Pelletier despues de la destilacion del ether acetoso: *vease el Diario de Física año de* 1786. El ácido concreto que se halla despues de la rectificacion del vinagre extraido sin intermedio ninguno, me parece tambien de la naturaleza de los primeros; y sin duda alguna parte de estos cristales se eleva durante la destilacion.

Conseqüencias.

El vinagre radical exîste enteramente formado en el acetite de cobre; y puede considerarse como que no es mas que el vinagre destilado ordinario concentrado, y reducido á cerca de un cinquenta y siete avo de su volúmen: su olor penetrante es una conseqüencia forzosa de su grande concentracion.

La destilacion separa del acetite una parte

del vinagre, y ocasiona la destruccion de la otra: esta destruccion es cerca de diez por ciento de dicha sal.

Los residuos de esta destruccion son gas hydrógeno carbonoso, ácido carbónico y carbon. Una parte de este último convierte el oxîgeno del óxîde del cobre en ácido carbónico; y por consiguiente siendo el empleo de este oxîgeno distinto del que se habia imaginado, el vinagre radical no puede llamarse ácido acético, segun el plan de la nueva nomenclatura; ignorando nosotros hasta ahora la modificacion que recibiria el ácido acetoso ó el vinagre radical, por el aumento ó substraccion del oxîgeno.

No entrando el oxîgeno en la formacion del vinagre radical, queda con el óxîde del cobre, quando se descompone el acetite de este metal por el ácido sulfúrico; y en este caso se vuelven á hallar las diez partes de vinagre que se destruyen por la destilacion ordinaria.

Aunque por razon del empleo del ácido sulfúrico parece que ha de salir mas caro el precio del vinagre, no sucede así realmente. Valiendo en el dia á quarenta reales la libra de verdete, se necesitan diez y nueve libras y quarteron para obtener diez libras de vinagre radical: cantidad que se aniquila en una destilacion de cien libras de verdete. Por lo que tenemos que las diez libras

bras de vinagre valen setecientos y setenta reales, que es el importe de las diez y nueve libras y quarteron de verdete; pero las setenta y dos libras de ácido vitriólico, valiendo á ocho reales la libra, no ascienden mas que á quinientos y setenta y seis reales: luego tenemos un beneficio de ciento y noventa y quatro reales, haciendo la descomposicion del verdete por el ácido sulfúrico.

APENDICE.

El acetite de plomo ó sal de saturno da muy poco vinagre aqüoso y cargado de aceyte quemado: yo he tentado destilarle con media parte de ácido sulfúrico concentrado, y me ha resultado un vinagre radical tan bueno como el del verdete; pero se levanta con él una porcion de sulfate de plomo, y echa á perder el producto, de suerte que es necesario volverle á destilar.

He tenido por espacio de ocho dias vinagre radical en dos campanas, la una llena de gas oxîgeno, y la otra de gas hidrógeno; y no he podido notar mudanza ninguna ni en el vinagre ni en los gases.

Se creia que el vinagre radical disolvia el cobre por razon de su superabundancia de oxîgeno; pero hace tiempo que los tengo encerrados en un frasco, sin otra novedad que haberse teñido de un verde claro, igual en un todo al que le hubie-

ra

ra dado en igual caso el vinagre destilado.

El vinagre radical extraido del acetite de sosa por el ácido sulfúrico, no difiere de los que se ha hablado en esta Memoria: disuelve el alcanfor y la resina copal: se inflama, y tiene la misma pesantez específica; pero como sale mezclado con algo de ácido sulfuroso, es necesario rectificarlo. Su fragrancia es igual á la del que se extrae por medio del ácido sulfúrico; en quanto á las demas propiedades de este vinagre, ó por mejor decir, del vinagre radical en general, puede verse una excelente disertacion de Weltendorf intitulada: *De optima methodo acetum concentrandi, ejusque naphtam conficiendi.* Argentorato año de 1772.

Este sería el lugar apropósito para hablar del ether acetoso; pero como no tiene ningun uso, me limitaré á decir, que no se logra á satisfaccion á no haber vuelto á echar el producto dos á tres veces sobre el vinagre, segun lo aconseja Roüelle. Su práctica no tiene nada de particular: su olor no es grato; y aun llega á ser desagradable si se le lleva en el bolsillo.

Este ether se obtiene muy bien, segun Weltendorf, con el vinagre radical separado del acetite de sosa por el ácido sulfúrico; lo que como se ha visto, prueba que este ácido no necesita tomar de otra parte oxígeno para ethereizar el espíritu de vino.

SOBRE EL MURIATE DE PLATA.

Calciné doscientos granos de óxide de plata, precipitado por el agua de cal, como se hace en la plata fulminante de Berthollet, y quedaron ciento y ochenta y tres de plata mate, mezclada con algo de cal, los quales derretidos con vidrio de borax, dieron un boton ó globulillo bien esférico, que pesaba ciento ochenta y un granos: de donde se sigue que en cada cien granos de dicho óxide entran:

	granos.
De plata.....	90 ½.
De cal.....	1 .
De oxígeno.....	8 ½.
Total.....	100 .

Luego cien granos de plata pura absorben nueve granos y un quinto de oxígeno para convertirse en óxide por la via húmeda; y así en los ciento y treinta y tres granos de muriate de plata, que se sacan precipitando este metal con la sal marina, debe haber:

Pla-

	granos.
Plata.....	100 .
Oxîgeno.....	$9\frac{3}{7}$.
Acido marino.....	$23\frac{3}{7}$.
Total.....	133 .

He procurado verificar estas proporciones con diferentes experiencias, hasta llegar á la exâctitud que permite la práctica, pues nunca está exênta de algun error pequeño; y me he servido de estos datos para averiguar la cantidad de sal marina contenida en el salitre de varias pólvoras, lo qual nunca puede lograrse por medio de las cristalizaciones. En el primer Tomo de mis Anales pág. 480. se halla un método de hacer esta averiguacion por medio de la disolucion de la plata; pero es necesario corregir los resultados, introduciendo en el cálculo un elemento olvidado entonces, y es el oxîgeno.

El óxîde de plata de que hablamos tiene un sabor metálico muy manifiesto: si se disuelve en el álkali volatil mancha, deseca y destruye el cutis casi tanto como la disolucion de nitrate de plata: lo que proviene de la facilidad con que este metal cede el oxîgeno á los demas cuerpos.

SOBRE LA PURIFICACION DEL CRISTAL DE TÁRTARO.

POR EL CAPITAN
DEL REAL CUERPO DE ARTILLERÍA
D. JUAN MANUEL MUNARRIZ.

Los lugares de Clavisson y Aniane en las cercanías de Montpellier, estuvieron por mucho tiempo en la posesion de la clarificacion del tártaro, hasta que el Doctor Fizes quitó el velo á esta misteriosa operacion, describiéndola muy prolixamente, y haciendo ver que la especie de tierra que se usa en esta maniobra, no era de ningun modo privativa á aquel suelo, como lo habian querido persuadir hasta entonces.

La España, cuya abundancia de tártaro en crudo es casi general en todas sus Provincias, y que por otra parte no carece de los demas medios y circunstancias que se prescribirán en la siguiente Memoria, puede poseer en breve tiempo este nuevo ramo de industria, y despues de

atender á sus necesidades interiores, hacer un comercio lucrativo. Este ha sido el objeto que me ha movido á emprender la traduccion de la Memoria, que sobre el asunto publicó el citado Doctor Fizes en la Historia de la Academia Real de las Ciencias de París, para el año de 1725, ya que hasta ahora no puedo aumentar con nuevos inventos los trabajos de mi Profesor (*).

PRE-

(*) Aunque los Venecianos tienen varias fábricas y hacen un gran comercio con el Cristal de tártaro, no es tan puro como el de Montpellier, porque para purificarle usan de las cenizas de los vegetales, cuya introduccion produce otra sal extraña que altera la pureza de este producto.

Preparacion y purificacion del Cristal de Tártaro segun el método de Montpellier.

Por facil que parezca la preparacion del cristal de tártaro, es necesario convenir que no se fabrica en ninguna parte tan puro y blanco como en las cercanías de Montpellier. Por tanto se ha mirado esta preparacion hace algunos años como una mercancía, de la qual se consume una parte en el Langüedoc, en la medicina y tintes, y lo restante se envia á las demas Provincias del Reyno y Paises extrangeros.

La facilidad de tener tártaro en abundancia, y una tierra que parece apropósito para esta operacion, la ha apropiado de algun modo á este país.

Los lugares en que se fabríca mas cristal de tártaro, son Clavisson y Aniane, ambos distantes de Montpellier cerca de cinco leguas, siendo la distancia de uno á otro de siete á ocho. En Aniane me impuse en el detalle de esta preparacion, y es donde he observado con atencion hasta las menores circunstancias.

Los instrumentos que se usan para hacer el cristal de tártaro, son: 1°. Una caldera gran-

de de cobre, que llaman *Boulidou*, que cabe cerca de quatrocientos *potes* de la medida del pais (*). Esta caldera está empotrada enteramente en un horno.

2°. Una cuba de piedra mayor que la caldera, colocada á un lado de ella á dos pies de distancia.

3°. Veinte y siete albornías varnizadas, que entre todas caben algo mas que la caldera. Estas albornías están puestas en tres filas paralelas, de nueve cada una; la primera fila dista de la caldera y de la cuba de tres á quatro pies; las otras dos están distantes un pie una de otra.

4°. Nueve mangas ó coladores de un paño vasto, que llaman *Cordelat*; estas mangas que son tan anchas por arriba como por abaxo, tienen cerca de dos pies de largo, y nueve pulgadas de diámetro.

5°. Quatro peroles de cobre, que entre todos caben lo mismo que la caldera; son á corta diferencia iguales entre sí, y de cerca de cien potes cada uno; están colocados sobre una pared de mampostería, apartados del horno.

6°.

(*) El Pote es una medida de Francia que varía en casi todas las Provincias; el de París y Marsella equivale á nuestra Azumbre.

6º. Un molino con la muela vertical para reducir á polvo el tártaro crudo. Hay tambien algunos instrumentos de menos consideracion, de los que se hará mencion en esta Memoria.

Se comienza á trabajar á cosa de las dos ó las tres de la mañana poniendo fuego á la caldera, la qual está llena desde la víspera con dos terceras partes del agua que sirvió para las cochuras del tártaro del mismo dia, y con una tercera parte de agua de fuente. Quando el agua comienza á hervir, se echan en ella treinta libras de tártaro en polvo, y un quarto de hora despues se vierte con una vasija de tierra el licor hirviendo en las nueve mangas, las quales están colgadas de una percha puesta orizontalmente sobre tres caballetes de madera de tres pies y medio de altura. Quando estén casi llenas las albornías, que están debaxo de estas mangas, se las retira, y se van poniendo sucesivamente debaxo de estas mangas las otras albornías.

Antes de media hora, y estando aun el agua humeando en estas albornías, se notará que se van formando cristales en la superficie, y al mismo tiempo se forman otros en las paredes, y en el hondon de las albornías.

Al paso que se forman estos cristales, los obreros vierten sin perder tiempo en la caldera el agua que se sacó de los quatro peroles, en que se per-

perfeccionó el dia anterior el cristal de tártaro, y quando comienza á hervir se echan treinta libras de tártaro en polvo: en este intermedio se decanta el agua de las veinte y siete albornías en la cuba de piedra, teniendo cuidado antes de echarla, de remover con la mano la superficie de esta agua, para que se precipiten pronto los cristales al hondon de la albornía; apuradas de agua estas albornías se ven en ellas los cristales pegados al hondon y á los lados; para entonces el tárraro habrá hervido un quarto de hora, y en esta disposicion se filtra en las mismas veinte y siete albornías sobre los cristales precedentes; y mientras que este licor se enfria y forman nuevos cristales, se pasa el agua sin perder tiempo de la cuba á la caldera con una vasija de barro, y quando comienza á hervir, se echa la misma cantidad de tártaro crudo que en las otras dos cochuras. Se filtra despues sobre las mismas albornías, de las que se sacó el agua para la cuba, las quales se van cargando mas y mas de cristales; en una palabra, se hacen al dia cinco cochuras y cinco filtraciones semejantes, usando para las tres últimas cochuras del agua que se vertió de las albornías en la cuba.

Se emplean cerca de dos horas y media en cada cochura, incluso en ellas el corto tiempo que se gasta en la filtracion, de suerte que la quin-

ta

ta cochura se acaba acosa de las tres de la tarde. Déxanse entonces enfriar las albornías por espacio de dos horas, y despues de verter el agua de ellas en la cuba, se hallan muy llenas de cristales, que los obreros llaman *pastas*. Quando vierten el agua de las albornías en la cuba, dexan estas pastas con bastante humedad, para poderlas extraer facilmente con un raspador de hierro, y recogidas de este modo, llenan con ellas quatro albornías, en las quales las dexan reposar un quarto de hora, á fin de separar el agua que estaba sobrenadando para echarla en la cuba. Estas pastas parecen por entonces grasientas, roxas y llenas de cristales blanquecinos; se lavan por tres veces con agua de fuente en las mismas albornías, meneándolas y revolviéndolas muchas veces; el agua que sirvió á la primera lavadura y que se arroja despues, es obscura; la de la segunda tira á roxa, y la de la tercera sale un poco turbia; en fin las pastas se vuelven blancas con visos de roxas.

Se debe notar: 1.° que despues de cada filtracion que sigue á la cochura, se limpian las mangas: 2.° que las aguas que se vierten por inclinacion de las albornías en la cuba, despues de la formacion de los cristales, tienen un color roxo subido, y un gusto un poco ácido: 3.° que despues de la última cochura se saca de la cuba el

agua

agua superior, y con dos terceras partes de ella y una de fuente se llena la caldera, que ha de servir para la primera cochura que ha de hacerse el dia siguiente, como se dixo al principio de la operacion; se dexa salir lo restante del agua de la cuba, destapando un agugero que tiene cerca del hondon, y como se hallan por lo regular algunas porciones de pasta congregadas en el hondon de la cuba, se lavan con quatro ó cinco potes de agua fria diferente para aprovecharlas con las demas.

Todas estas pastas que se han formado por el trabajo de todo el dia, se guardan en un cubo para emplearlas el dia siguiente del modo que vamos á decir.

A las diez de la mañana se llenan de agua de fuente los quatro peroles de cobre, que están puestos en una fila en el suelo del obrador sobre paredes pequeñas de dos pies de altura, á fin de poder hacer fuego con facilidad por debaxo de ellos, y quitarlo quando es necesario. Entretanto se tienen ya desleidas con quatro ó cinco potes de agua quatro ó cinco libras de una tierra, que se halla á dos leguas de Montpellier cerca de un lugar llamado Merviel. Esta tierra está compuesta de una substancia grasienta, que emblanquece el agua, y la vuelve como leche espesa, y de una substancia arenosa, dura, que no puede disolverse, y queda en el hondon de la albornía. Viérte-

se

se suavemente esta agua blanca en dos peroles, se hace instantaneamente nueva disolucion de igual cantidad en esta agua blanca, y se emplea como la primera para blanquear el agua de los otros dos peroles, teniendo cuidado al verterla, de no dexar caer nada de la parte arenosa, que debe quedar toda en el hondon de la albornía en pedazos pequeños.

Blanqueada de este modo el agua de los quatro peroles, se enciende el fuego, y quando llega á hervir, se echan las pastas por partes iguales en los quatro peroles: se continúa haciéndole hervir, y no tarda en formarse una espuma blanca y salada, que se extrae con una especie de espumadera de lienzo vasto; poco tiempo despues y continuando en hervir el licor, se forma en la superficie una crema, y dexándole hervir un quarto de hora mas, se quita enteramente el fuego de los peroles. La crema se va endureciendo poco á poco, y aparece desigual, erizada y como llena de ondas. Se dexan estos peroles sin fuego y sin llegar á ellos hasta las tres ó las quatro de la mañana del dia siguiente, tiempo suficiente para que haya podido acabarse la operacion. Esta crema de blanda que era antes, se hace una costra blanca y erizada, que cubre enteramente la superficie del agua, tiene de espesor linea y media, y no es tan dura como toda la que se halla pegada al hondon y lados del

perol; la primera se llama *Crema de tártaro*, y la segunda *Cristal de tártaro*; ésta tiene cerca de tres lineas de espesor, y tiene sus cristales mas bien formados; aunque no he podido observar en ellos ninguna regularidad, se ve que tienen por uno y otro lado diferentes caras relucientes.

Vease el modo como se extraen estas concreciones salinas. Se quiebra por diferentes parages la costra de la superficie, se echa por encima agua con la mano, y aunque no se haga sino con mucha suavidad, se la ve precipitar al instante. Se recoge el agua en cubos, inclinando el caldero; esta agua sale roxa y bastante clara hasta cerca del hondon, en donde se espesa, enturbia y toma un color obscuro; quando se la llega á ver de este color, se echan en el perol cinco ó seis potes de agua de fuente, y luego se sacuden los bordes de este perol con un instrumento de hierro, con cuyo movimiento se hace separar y caer en pedazos el cristal de tártaro al hondon del perol, en donde se mezcla con la crema de tártaro que ya se tiene precipitada. Se vuelve á echar agua de fuente, y se remueve todo con la mano, de suerte que el agua que ha servido á esta lavadura no sale mas que turbia, blanca y cargada de la tierra que se habia empleado: se continuan estas lavaduras hasta que el agua salga clara. Se recoge luego el cristal de tártaro mezclado con

la

la crema, se extiende sobre lienzo para que se seque, bien sea al sol ó con estufa, y de este modo se logra el cristal de tártaro muy purificado y blanco.

Es necesario tener cuidado de separar el cristal de tártaro en los tiempos indicados, porque si se le dexase alguna hora mas en los peroles, los cristales se pondrian roxos.

Quando se hace esta separacion, el agua está aun algo tibia, y tiene un sabor poco ácido; si se la dexase enfriar enteramente, la crema de tártaro no se mantendria sobre la superficie, sino que se precipitaria por sí misma.

Se extraen de cada perol veinte y dos á veinte y tres libras de cristal y de crema, de manera que ciento y cincuenta libras de tártaro empleadas en cinco cochuras, dan ochenta y ocho á noventa y dos libras de cristal y crema. Asi que el tártaro crudo ordinario da tres quintas partes de su peso á corta diferencia; pero el tártaro blanco cristalino y escogido da dos terceras partes de su peso.

En fin el agua clara, roxa y poco ácida que se saca de los peroles, se guarda en cubos para la mañana siguiente, en la que se emplea para la segunda cochura, como tenemos ya dicho; esta agua no es tan obscura ni tan espesa como la que se saca de las albornías despues de la formacion de las pastas.

Pa-

Para asegurarme de ser éste el verdadero proceder de esta operacion, la hice á mi regreso de Aniane acompañado de Mr. Carquet el menor, Boticario de esta Ciudad, con quien hice alli mis observaciones. Empleamos en cinco cochuras veinte libras de tártaro, y guardamos las proporciones de agua de fuente y agua acídula, y los tiempos de las varias filtraciones, y usamos de la tierra de Merviel en una cantidad proporcionada, observando exâctamente lo que vimos en Aniane; y al dia siguiente recogimos doce libras y algunas onzas de cristal de tártaro, tan bueno como el de Aniane.

Del método que se observa en esta operacion resulta, que no es de absoluta necesidad el emplear agua acídula del dia anterior para la primera cochura del tártaro, y que no tanto se usa de ella como agua madre, como por no perder los obreros la mucha agua que les subministra su trabajo continuo; pero he creido que no debia variar nada de lo que he visto practicar, para que se vea que este trabajo es un encadenamiento de operaciones de un dia para otro.

Dos obreros trabajando continuamente en esta oficina, bastan para esta labor, en la qual noventa libras de sal esencial sacadas diariamente, son el producto de ciento y cinquenta libras de tártaro.

To-

Todo este proceder se reduce á dos operaciones: la primera es la formacion de las pastas, y la segunda su blanqueo; en la primera quedan separadas las pastas terrosas del tártaro, y las glutinosas mas groseras que han quedado en el filtro, y en la segunda se llega á la perfeccion del cristal, cuya operacion no está sino como bosquejada en la formacion de las pastas, pues que por medio de esta última se han despojado los cristales de tártaro de las partes grasientas, roxas é inútiles con que estaban aun mezclados, y que habian pasado por los filtros y no habian cedido á las lavaduras.

A la tierra de Merviel es á la que debe atribuirse esta exâcta depuracion. Esta tierra, como lo hemos ya notado, se compone de dos partes diferentes, la una es grasienta y se disuelve en el agua, y la otra seca, arenosa y que se precipita. Esta última parte sirve para hacer con el alquifou, una especie de barniz vasto que lo emplean los Alfareros (*). Pero la parte que emblanquece el agua, es una tierra verdaderamente javonosa, que se une con las partes glutinosas y grasientas de las pastas, y las separa de la sal esencial del tártaro, de suerte que esta sal alcanza por es-

(*) El alquifou es la mina sulfurosa de plomo, llamada galena por los Mineralogistas, y el alcohol de los Alfareros.

este medio, en virtud de la pesantez específica de sus partes integrantes, la libertad de cristalizarse tanto en el hondon del perol como sobre sus paredes, y la de estar suspendida por sus partes mas ligeras sobre la superficie del agua, donde se forma la costra que se llama *Crema de tártaro.* Sin embargo de esta aligacion de las partes de la tierra de Merviel y de las glutinosas del tártaro, se precipita poco á poco al hondon del perol sobre la costra salina que se formó allí la primera, por ser la mas pesada; pero como las partes jabonosas de esta tierra son absolutamente aun mas pesadas que las glutinosas del tártaro, tienen tiempo en las quince horas que se les dexa reposar, de precipitarse mas en el fondo del agua, á medida que ésta se va enfriando; y las glutinosas del tártaro quedan por este medio nadando sobre las jabonosas de la tierra de Merviel, sin mezclarse con lo restante del agua: por tanto quando se vierte el agua de los peroles no sale turbia, sino hasta llegar cerca del hondon, en el qual á los principios es espesa y negrusca, y al fin blanca y terrosa. Por esta misma razon la primera agua que se vierte es un poco roxa, porque las partes glutinosas menos grasientas y menos pesadas del tártaro, habiéndose separado poco á poco de la tierra jabonosa, vienen á nadar en toda la superficie del agua; por lo qual si se de-

xa-

xase sin sacar el cristal de tártaro algo mas de las catorce ó quince horas señaladas, no dexaria de enrogecerse, como la experiencia lo ha manifestado.

Parece que podrian hallarse tierras jabonosas, por medio de las quales se pudiera blanquear el cristal de tártaro con la misma perfeccion que con la de Merviel, pues hace pocos años que se sirven de ésta, y antes empleaban otra muy grasienta, bastante comun en todo este país; y los que trabajaban en Aniane, usaban hace algunos años de una especie de tierra blanca que tenian en su mismo territorio; pero como la experiencia les ha manifestado que aquella sacaba el cristal mas neto y mas blanco, la han preferido á todas (*).

(*) La tierra de Merviel no es mas que un barro ó arcilla muy arenosa, pero que no tiene mezcla alguna de tierra calcarea, qual es el barro blanco de Zamora; y no dudo que se encuentre de la misma clase en varias partes del Reyno. Para hacer esta prueba, esto es, para exâminar si un barro no se halla contaminado de tierra calcarea, no hay mas que deshacerle en agua, y echar sobre esta disolucion algunas gotas de ácido nítrico, y si no se percibe movimiento ó efervescencia, se le puede tener por bueno para la purificacion del tártaro.

DE LA UTILIDAD

DEL AGUA HEPÁTICA,

Ó CARGADA DE HIDRÓGENO SULFURADO,

EN LA ANÁLISIS DE LOS MINERALES.

Hay dos modos de usar del gas hidrógeno sulfurado: el primero consiste en mezclar agua hepática en la disolucion, de la que se propone separar algun metal; y el segundo hacer pasar por ella una corriente de dicho gas.

Quando el metal que se halla en la disolucion es en corta cantidad, basta usar del primer método; pero si se halla en abundancia es preciso recurrir al segundo, pues el agua hepática tiene el inconveniente de extender demasiado la disolucion, porque los principios activos contenidos en esta agua son en muy corta cantidad.

En este segundo caso, á la redoma en la que está el sulfureto con el ácido, se le adapta un tubo encorbado de cristal, el qual se introduce en la disolucion. Deben preferirse para este efecto á los sulfuretos alkalinos los de manganesa ó de hierro descritos por Schéele, y cuya preparacion es tan facil como poco costosa. Estos sul-

furetos dan gas hepático en abundancia, y todo el tiempo que se quiere, proporcionándoles la fuerza del ácido.

En virtud del grande uso que he hecho de este gas, he llegado á notar que se portaba diversamente en las disoluciones metálicas.

1°. Un metal disuelto en un ácido no cede nada de oxîgeno al gas hepático: entonces no se precipita el metal, ni se alteran el olor y las propiedades del agua hepática. El hierro, la manganesa, el cobalto y el nikel disueltos en el ácido sulfúrico ó muriático, se hallan en este caso siempre que sus disoluciones no hayan contraido ninguna sobreoxîgenacion de parte de la atmósfera.

La disolucion del hierro que se ha conservado con un pedazo del mismo metal, no altera el agua hepática. La disolucion de sulfate de hierro verde no está exênta de un exceso de oxîgeno, supuesto que un pedazo de hierro ó de estaño le roba dicho color. Esta disolucion verde queda tambien sin color por el agua hepática, y entonces pierde esta última su olor; quando no contiene sino justamente el oxîgeno que el hierro ha tomado del agua durante la disolucion, tiene un color de verdemar tan claro que puede decirse que queda sin color. Por consiguiente el color verde nos anuncia el primer paso del óxîde hácia su sobreoxîdacion. Para conservar esta disolu-

cion

cion en su primitivo estado, es indispensable llenar de ella un frasco, y aun mezclarla con algo de agua hepática; pues si el frasco queda sin llenar, no tarda dicha disolucion en enverdecerse por su superficie.

La disolucion blanca de manganesa en el ácido sulfúrico no altera el agua hepática: si ella es rosacea, pierde su color y hay precipitacion de azufre: lo mismo sucede con la disolucion por el ácido marino, desapareciendo totalmente el color amarillo ó el moreno obscuro. Así que la manganesa, que tiene tasadamente el oxîgeno que necesita para disolverse en los ácidos, no varía nada las propiedades de agua hepática. Los colores rosaceos y blancos de los sulfates de manganesa deben atribuirse sin duda á la cantidad mayor ó menor de oxîgeno.

El agua hepática no precipita nada en las disoluciones de cobalto y niquel, pero aun no sé si estos dos metales son susceptibles de sobreoxîdacion.

Quando el sulfate verde de hierro ha recibido de la atmósfera toda la dosis de oxîgeno para convertise en oxîde roxo, ó por el concurso del ácido nítrico, ó aun del ácido nitroso ha sido llevado á este estado, puede volver á baxar por el agua hepática de este *maximum* de oxîgenacion á su *minimum*: el olor de esta desaparece, y hay precipi-

tacion de azufre; y el sulfate ó muriate, de roxo que era antes se convierte en sulfate ó muriate verdemar. En este caso en vez de dar un precipitado roxo con los álkalis cáusticos y el agua de cal, resulta el precipitado verde subido que da el sulfate verde; y en fin en lugar de formar tinta con el ácido gálico, y color azul con los prusiates alkalinos, ellos no varían de color con el primero, y dan prusiate blanco de hierro con los segundos.

2º. Un metal despues de haber cedido una parte de su oxîgeno al agua hepática, se precipita con el azufre, y forma con él una verdadera mineralizacion por la via húmeda. Tal es el zinc: la mezcla de su sulfate y del agua hepática hace deponer un polvo de un blanco amarillento, que no es mas que óxîde sulfurado, ó blenda artificial.

Esta blenda, como tambien la nativa, descomponen el agua mientras duran sus disoluciones en el ácido sulfúrico ó marino, y dan gas hepático. No debe ponerse ya en duda que en toda blenda el zinc se halla oxîgenado; pero para que pueda descomponer el agua es necesario que el zinc no se halle en ella saturado de oxîgeno: de aquí depende la apetencia de este óxîde para saturarse de dicho principio, y la descomposicion del agua, que es su resultado: los varios óxîdes de zinc descomponen el agua hepática, y se convier-

vierten igualmente en blenda.

Si se destila una mezcla de este óxîde y de azufre se obtiene tambien la blenda, pero sale con abundancia ácido sulfuroso. El zinc oxîdado á su *maximum* no es pues susceptible de unirse al azufre, y solamente puede contraer esta union, quando se halla despojado de una parte de su óxîgeno; pero rehusa igualmente esta union quando se halla enteramente despojado de oxîgeno. En esto se parece al hierro, el qual no contrae ninguna union con el azufre quando está en el estado de óxîde roxo; pero con la diferencia que este último se une al azufre en su estado de metal.

El óxîde de manganesa se porta con el azufre como el del zinc: él padece igualmente una reduccion de oxîgeno que le acerca mucho al estado metálico: da tambien este óxîde una cantidad considerable de ácido sulfuroso, quando se le pone á calentar con el azufre; y este sulfureto descompone abundantemente el agua si se la trata con los ácidos.

A esta clase pertenecen tambien las disoluciones de antimonio: quitan el olor al agua hepática, y dan con su azufre el sulfureto roxo, ó kermes antimonial.

El estaño es uno de aquellos metales que ceden una porcion de su oxîgeno al agua hepática para convertirse en óxîde sulfurado ú oro musivo; com-

combinacion en la que no está el metal tan oxîgenado como lo estaba en sus disoluciones; pero sea la que fuese la reduccion que padece el estaño en su dosis de oxîgeno para convertirse en oro musivo, éste no es capaz de ser atacado por el ácido muriático.

El ácido arsenical padece en el agua hepática una reduccion total de oxîgeno: llevado al estado de óxîde blanco, da precipitándose con el azufre, la combinacion llamada *oropimento.*

Si se vierte un poco de ácido arsenical en el sulfureto amoniacal, se precipita azufre; pero volviéndose este ácido con prontitud al estado de óxîde blanco, se une al azufre; y entonces el nuevo oropimento pasa en disolucion en el sulfureto, y la mezcla vuelve á ponerse transparente.

3° Un metal abandona todo su oxîgeno al agua hepática, y se precipita combinado ó mezclado con el azufre. El plomo, el bismuto, el mercurio, el cobre, la plata y la platina abandonan el oxîgeno y los ácidos en que están disueltos, para precipitarse con el azufre; el oro se precipita del mismo modo, pero solamente mezclado con el azufre.

El plomo se precipita con un color negro, y forma lo que llaman galena: lo mismo sucede al bismuto; pero el cobre da un polvo negro avioletado como la mina vidriosa azul nativa, ó

co-

como la mina artificial por la via seca.

El mercurio da lo que llamamos *etiope*, en el qual el mercurio se halla en el estado metálico como en el cinabrio. Basta tan solamente tener mercurio en agua hepática, para quitarle á esta directamente el azufre.

La plata y la platina se convierten igualmente en sulfuretos negros; y los ácidos de todas estas disoluciones quedan puros en el agua hepática.

Basta calentar el precipitado moreno que dan el agua hepática y la disolucion de oro, para separar el azufre de este metal, sin manifestarse nada de ácido sulfuroso; quando sucederia lo contrario, si el oro hubiese retenido en sí algo de oxîgeno. Por grande que sea la division del oro en este precipitado, no le disuelve el ácido nítrico, solamente le separa el azufre, convirtiéndole en ácido sulfúrico

Los resultados sobre la platina y el agua hepática los reservaré para quando publique mis investigaciones sobre este mineral.

Esto es todo lo que por ahora tengo que decir acerca de la precipitacion de los metales por el hydrógeno sulfurado, no habiendo aun podido exâminar el modo como se portan otros metales con esta misma combinacion; por lo que recapitulando lo que llevo expuesto resulta: que los metales que no ceden mas que una parte de su oxîgeno

al

al agua hepática, son los que por sí solos ó ayudados de los ácidos, tienen poder para descomponer el agua en los temperamentos baxos: descomposicion que no está fundada, como se sabe, sino en la grande afinidad que tienen estos metales con el oxîgeno; y que los que abandonan todo su oxîgeno en las circunstancias citadas, es constante que en ningun temperamento conocido, pueden descomponer el agua, como sucede con el plomo, el cobre, &c.

FRAGMENTOS SOBRE LA ANALISI por el Agua Hepática.

Cobalto y Niquel.

Estos dos metales no se precipitan por el agua hepática. Hay pocas minas de cobalto que no contengan hierro, niquel, cobre, bismuto, arsénico, &c.; el agua hepática separa completamente los tres últimos de sus disoluciones. Las minas de niquel contienen hierro, cobalto, arsénico, cobre y aun plata; el agua hepática separa tambien los tres últimos. Yo daré en adelante los medios de separar el cobalto, el niquel y el hierro quando se encuentran mezclados.

Man-

Manganesa.

Muchas manganesas extrangeras contienen algo de cobre, lo que demuestra el agua hepática. La de Alcañiz, que es la que usan en la Fábrica de Cristales de San Ildefonso, contiene además del cobre, una corta porcion de óxide de antimonio; y ambos precipita juntos el agua hepática.

Plata.

El muriate de plata, asi como el de plomo, de mercurio, &c. se descomponen enteramente por el agua hepática: el ácido marino puro se vuelve á encontrar en el agua, y precipita con la disolucion de plata una cantidad de muriate igual á la que se ha descompuesto.

Hierro.

Ya tengo anunciado en el Diario de Física que hallé arseniate de hierro mezclado en una mina de cobre gris, el qual disuelve muy bien el ácido marino: el agua hepática precipita el ácido arsenical en oropimento, y la disolucion es un muriate de hierro.

Creí por algun tiempo que la hoja de lata quemada, ó despojada de su estaño despues de haber estado en el fuego, debia dar láminas de hierro puro, y propio para las experiencias; pero ha-

biendo echado agua hepática en la disolucion de este hierro, se precipitó al instante óxide sulfurado de estaño.

Nuestras fundiciones de hierro de Egüi y de la Muga contienen cobre, como lo manifiesta el agua hepática.

Platina.

Todas las que he exâminado contienen cobre. Si se precipita una disolucion de platina por una lámina de hierro puro, y se aplica el ácido nítrico á la platina precipitada, se le quita el cobre y el óxide de hierro; y vertiendo agua hepática en este ácido se precipita el cobre.

Mercurio.

Es bien sabido el complicado proceder de Schéele para obtener el ácido prúsico puro. Si se echan en el agua hepática cristales de prusiate de mercurio, se obtiene cinabrio y ácido prúsico dotado del olor y sabor que le son propios.

Wolfram.

El wolfram de Saxonia, segun una muestra que por casualidad ha caido en mis manos, contiene una corta cantidad de cobre: el agua hepática lo precipita del ácido marino que empleé para separar el ácido volfránico. El wolfram que yo he descubierto en España, no contiene mas

que

que hierro unido á dicho ácido volfránico: este se cambia en polvo azul en el muriate de estaño, porque pierde entonces parte de oxîgeno. El agua hepática le comunica igual color por esta misma razon; pero no puedo creer con Pelletier que este ácido se vuelva á convertir en metal porque este polvo azul es soluble en el agua, á la qual le comunica un azul hermoso, particularmente mientras está caliente la disolucion. La propiedad del wolfram, considerado como metal, de no ceder enteramente su oxîgeno al muriate de estaño, lo coloca en la linea de los metales que tienen la mayor afinidad con el oxîgeno, como son el hierro, la manganesa &c.

Lo mismo diré respecto á la manganesa, la que teniendo mas afinidad que el hierro con el oxîgeno, no se vuelve á su estado metálico por el muriate de estaño, quando los óxîdes de hierro no pueden llegar á ello.

Azul de Prusia.

Basta introducir una lámina de estaño ó de hierro en el azul de prusia, para quitarle aquella porcion de oxîgeno que diferencia el óxîde negro del óxîde roxo, y por consiguiente el prusiate blanco de hierro del prusiate azul: el agua hepática produce el mismo efecto, pero con mas prontitud.

Vinagre radical.

Hay vinagres radicales que aun despues de destilados dos veces contienen una porcion de cobre, que no descubre la vista; pero el agua hepática lo manifiesta al instante. Fourcroy ha descubierto con suma facilidad el óxîde de plomo que se ha empleado en los vinos para dulcificarlos.

Aceyte de vitriolo.

La mayor parte de los aceytes vitriolos, además del carbon que los ennegrece, contiene plomo, y otros algo de cobre. Si se les extiende con agua, parte del carbon se precipita; y pasando gas hepático por el ácido aqüoso, se precipitan el plomo y el cobre llevando consigo los restos del carbon, con lo que se clarifican bastante.

Fluates calcareos.

Su disolucion en el ácido nítrico se pone negra con el agua hepática, y se deposita la galena. El fluate de Cartagena, además del plomo, contiene ácido arsenical que se precipita despues del plomo con bastante intervalo, para poder recoger separadamente los dos precipitados.

En las cercanías del Escorial se halla un feldspato blanco, muy facil de fundir; el vidrio que da es verde de botella, y la parte terrosa disuelta

en

en los ácidos precipita oropimento con el agua hepática; pero por otro lado la grande abundancia de hierro que se halla en esta disolucion me inclina á creer, que el arsénico se halla unido al hierro de esta piedra, y no en el estado de ácido arsenical como lo pensaba antes.

Choerl morado de los Pirineos.

Esta piedra, que se halla mezclada con amianto en la montaña de Drelitz en las cercanías de Bareges, tratada con el ácido sulfúrico concentrado, da un sulfate del qual se precipita algo de cobre con el agua hepática; pero los metales que mas abundan en esta disolucion son el hierro y la manganesa. El choerl blanco de la misma montaña tratado del mismo modo indica tambien un poco de cobre.

Sulfite de cal.

Si se le quita el oxígeno al ácido sulfuroso que satura la cal, hallándose esta en contacto con el azufre, le convertirá en sulfureto. Lo mismo sucede echando sulfite de cal en el agua hepática, pues ésta tambien se descompone y su azufre se precipita igualmente con la cal.

Granates dodecaedros del Cabo de Gata.

Estos granates, hechos polvo y tratados con el ácido sulfúrico, dan cobre con mas abundancia

que

que los choerls y en seguida hierro, por medio del agua hepática.

Sulfate ó Caparrosa verde del comercio.

Algunos modernos han creido que el agua hepática precipitaba la disolucion de esta sal. Esta precipitacion se verifica efectivamente, pero es en una pequeña proporcion, y relativamente á la del sulfate de cobre, que se halla mezclado comunmente con la caparrosa verde.

Acido marino del comercio.

Este ácido, que se hace ordinariamente con la sal comun y el aceyte vitriolo, contiene solimán en disolucion; parte del qual suele pegarse á la bóbeda de las retortas.

Este mercurio proviene de la sal comun, la qual contiene una pequeña cantidad. Este hecho causó grande admiracion quando Hilario Roüelle publicó su descubrimiento en el Diario de Medicina del Sabio Doctor Roux. Pero lo que no admirará menos es, que la sal comun de España contiene tambien su dosis de mercurio, lo que percibí la primera vez que quise purificar esta sal, por las manchas de amalgama que dexó en un perol de plata, que es lo mismo que sucedio en el Laboratorio del citado Roüelle.

El ácido marino de París contiene tambien so-

solimán; y de esto procede la amalgama de estaño que se halla al fin de la disolucion de todos los estaños del mundo. Habiendo vuelto á hallar esta amalgama en la disolucion de estaño de México, estuve perplexo por mucho tiempo dudando lo que debia pensar de la presencia del mercurio en este estaño, hasta que el hecho siguiente me hizo descubrir su origen.

En la historia de la oxîdacion de los metales hay que hacer una excepcion, que me parece no se ha hecho hasta ahora; y es la del cobre que se quiere disolver en el ácido marino. Este metal puede unirse á dicho ácido, y dar una combinacion salina muy particular, cuya descripcion daré en el quaderno siguiente de esta Obra. Sigamos ahora nuestro asunto. Puse unas láminas de cobre muy puro en el ácido marino amarillo de la fábrica de Cadahalso, para formar la combinacion que acabo de citar: al cabo de dos dias hallé emblanquecidas mis láminas, y habiéndolas sacado y exâminado descubrí entonces el mercurio. Para asegurarme de ello por otra via, vertí agua hepática en mi ácido marino amarillo, el qual al principio se puso blanco, y por último se precipitó de él cinabrio negro. Este hecho junto con las manchas de amalgama notadas, me ha hecho descubrir que el mercurio era un ingrediente habitual de la sal comun de varios paises. Luego con

la

la ayuda del agua hepática se pueden purgar de su mercurio los ácidos marinos del comercio; y en quanto al color amarillo tambien desaparece, porque el hierro, como lo tengo ya dicho, es llevado á su menor oxîdacion.

Aunque en el dia merecen poco aprecio las citas de los Químicos antiguos, no dexaré por eso de presentar algunos pasages que demuestran á mi entender, que la presencia del mercurio en la sal comun ha sido reconocida en otros tiempos.

R. Boyle halló algo de mercurio líquido en una mezcla de plomo y de sal comun, abandonada hacía algun tiempo en su laboratorio: *lo que me sorprendió tanto menos*, dice, *quanto el principal ingrediente era la sal marina* ¿Estas expresiones no prueban que la exîstencia del mercurio en la sal marina era para Boyle un hecho conocido? La sal comun de Inglaterra podria hallarse muy bien hoy dia en el mismo caso que en tiempo de Boyle: *de producibilitate principiorum*, pág. 55, mihi.

Atanasio Kirker dice en la pág. 316 de uno de los tomos de sus Obras, que se extraia sal marina del mercurio: en su tiempo reynaba la idea de la exîstencia del mercurio en los metales.

Beccher en su *Física subterranea*, pág. 205, dice haber extraido mercurio de una mezcla de arcilla y de sal marina; y añade pág. 456, que está convencido de que el mercurio se aumentaba

por

por la sal marina; con cuyo motivo pregunta: ¿quánta sal marina hay en una libra de mercurio? Pero, como es claro, debia haber propuesto este Sabio la qüestion inversa.

El Doctor Senac habla tambien en sus Elementos de Química del mercurio hallado en la sal marina. En fin tenemos antecedentes de este hecho en Takenius, Claveus, Beguin, y en el Tratado *de tribus principiis* de Glaubero.

Si algun marino, despues de haber leido esto, se tomase el trabajo de observar si el cobre con que se forra un navío, se plateaba la primera vez que se botaba al mar al pasar por el Oceano, podria á la vuelta de su viage añadir un nuevo artículo á la historia natural de la sal marina. Igual observacion podria hacerse suspendiendo dentro de las aguas una pieza de oro.

Agua mercurial.

Llamo agua mercurial al agua comun que se cuece con mercurio para darla á los niños contra las lombrices: el agua hepática no indica aqui cosa ninguna.

Acido cítrico.

Si se echa disolucion de acetite de plomo en el zumo de limon ó de agraz, se precipita al instante citrate de plomo mezclado con un poco de malate. Si se extiende con agua este citrate,

despues de bien lavado, y se hace pasar por él una corriente de gas hepático, el plomo despojado de su oxîgeno se transforma en galena, y el ácido cítrico queda blanco y libre en el líquido.

Acido málico.

El ácido málico extraido segun el método de Schéele, tiene el inconveniente de salir mezclado con algunos residuos de plomo y de ácido sulfúrico: tratando el malate de plomo por el gas hepático, se obtiene el ácido de las manzanas perfectamente puro.

Sulfate de hierro,

En la mayor parte de las análisis en que el hierro está natural ó artificialmente oxîdado á su *maximum*, convendria poder hacer cristalizar el sulfate de hierro, ó hacerle insoluble en el espíritu de vino, para poderle separar de las demas substancias: esto se consigue saturando la disolucion con gas hepático.

SOBRE LA CANTIDAD DE OXÎGENO FIXADO EN EL ÓXÎDE BLANCO Y EN EL ÁCIDO ARSENICAL.

El arsénico es una substancia semimetálica ó un combustible, que como sucede á varios metales, y al azufre, al fósforo &c. absorve el oxîgeno en dos proporciones diferentes. Con la primera resulta el óxîde ó arsénico blanco del comercio, y con la segunda forma el ácido que hoy se llama arsenical: para conocer estas dos proporciones he hecho las experiencias siguientes.

Cien partes de régulo de arsénico recien sublimado, puestas á destilar con ácido nítrico, dieron ciento y cincuenta y tres partes de ácido arsenical, y repetido este experimento salieron ciento y cincuenta y dos y siete novenos: donde se ve que el aumento que este metal adquiere uniéndose con el oxîgeno, es de cincuenta y tres por ciento, No conocemos otro metal, excepto el hierro y verosimilmente la manganesa, que tenga la propiedad de fixar tan grande cantidad de oxîgeno.

Cien partes de ácido blanco, puestas á destilar

con el mismo ácido, dieron ciento y quince de ácido arsenical; y á la segunda vez, me dieron ciento y quince y un tercio: lo que manifiesta que el ácido nítrico cede comunmente quince libras de oxîgeno á cada quintal de óxîde blanco.

Supuesto que conocemos ya la cantidad de metal que contiene el ácido arsenical, podremos calcular facilmente lo que corresponde al óxîde blanco: pues si en ciento y cincuenta y tres libras de ácido hay ciento de metal, en las ciento y quince libras del mismo ácido, formadas con ciento de óxîde blanco, debe haber setenta y cinco y un sexto de metal; y lo que falta hasta ciento, que son veinte y cinco libras con corta diferencia, serán de oxîgeno. Luego cien libras de arsénico para convertirse en óxîde blanco, necesitan treinta y tres libras de óxîgeno, al qual si se le añaden otras veinte, que en todo son cincuenta y tres, se transformará en ácido arsenical.

Si por la cantidad combinada se hubiese de medir el grado de atraccion en las uniones químicas, podriamos mirar al arsénico como una de las substancias que tienen mayor afinidad con el oxîgeno; pero la facilidad con que lo cede á otros combustibles, manifiesta que dicha afinidad es en razon inversa de la cantidad que absorve.

Estas dos proporciones en el arsénico son muy análogas á las del hierro en los dos casos de

oxî-

oxîgenado por su combustion en el mismo gas oxîgeno, y convertido en óxide roxo.

Para lograr un buen éxîto en esta especie de experimentos, hay que tomar algunas precauciones. En primer lugar se tendrá cuidado que la cantidad de ácido nítrico sea superabundante para asegurarse de que no le ha faltado oxîgeno, y despues se pone á destilar la mezcla.

Luego que ha pasado el gas nitroso, lo que le sigue es agua, como quando se concentra el ácido nítrico, y despues sale este mismo ácido con bastante facilidad y sin descomponerse, hasta las últimas porciones, como sucede en las destilaciones de los nitrates metálicos; pero quando llega el punto de pasar el ácido arsenical del estado de liquidez al de sequedad, se levanta repentinamente un hervor tumultuoso, que lo arroja hasta el cuello de la retorta, y pudiendo ser arrastrado por las últimas porciones de ácido nítrico, daría motivo á error en el resultado. Este hervor repentino, que acontece en otros muchos casos, no proviene del aumento de fuego en el horno, sino del calor latente ó calórico del ácido arsenical, que le abandona con tanta mas fuerza y prontitud, quanto mas rápido es su tránsito de líquido á sólido; y luego que este calórico se halla libre, agregándose al que subministra el hogar del horno, convierte repentinamente en va-

por

por el ácido nítrico restante, y le comunica aquella grande energía que da motivo á la efervescencia y dispersion explosiva del residuo.

Para salvar este inconveniente, se observará con cuidado quando el ácido arsenical esta próxìmo á consolidarse, y entonces tomando la retorta por su cuello, que debe estar cubierto con un paño ó papel para que el calor no dañe á la mano, y moviéndola circularmente, se obliga al líquido á que tambien se mueva, y se extienda por todo el interior de la retorta, con lo que adquiere mayor superficie, y por lo mismo facilita la dìsipacion de las últimas porciones de ácido nítrico, sin causar efervescencia. El ácido arsenical se espesa y condensa en un instante.

En llegando á este punto se continúa el fuego, hasta poner algo candente el fondo de la retorta: entonces pasa agua pura, y debe proseguir así hasta la total desecacion del ácido, que es algo larga y aun no se llega á completar hasta el momento en que empieza á descomponerse, lo que se conoce por algunos cristales de óxìde blanco, que se presentan en el cuello de la retorta.

En esta acasion es quando se la debe dexar enfriar: despues se pesa todo junto, y descontando el peso de la retorta, que debe estar apuntado de antemano, quedará el peso del ácido.

La proporcion que acabo de exponer es dife-

ren-

rente de la de Berthollet, pues no le resultó mas aumento en el óxîde blanco puesto á la accion del ácido nítrico, que diez á once por ciento (*Memorias de la Academia*); pero como le precisó romper la retorta, lavar los fragmentos, y evaporar las aguas en que los habia lavado, es muy dificil que hayan salido exâctos los resultados de su trabajo.