5-9-33

B-3-17

ANÁLISIS DE LAS AGUAS MINERALES.

REAL ACADEMIA DE FARMACIA
BIBLIOTECA

REAL ACADEMIA DE FARMACIA
BIBLIOTECA

R-4357

ANALISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO

DE LAS

AGUAS MINERALES

traducido del tratado de Análisis químico

DE

R. FRESENIUS

por la Redaccion del

SEMANARIO FARMACÉUTICO

MADRID
Establecimiento tipográfico del Hospicio.
1882

ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO

DE LAS

AGUAS MINERALES

tratado del Instituto de Química química

DE

R. FRESENIUS

Por la Redacción de

SEMANARIO FARMACEUTICO

MADRID
Establecimiento tipográfico del Semanario
1870

REAL ACADEMIA DE FARMACIA
BIBLIOTECA

ADVERTENCIA

Sin que dejemos de conocer que el análisis de un agua no es más que un caso particular del análisis químico general, y que sin poseer los conocimientos de esta importantísima parte de la ciencia es bien difícil llevar á cabo aquel con la precision y exactitud con que en la actualidad distinguidos químicos lo practican en España, hemos creido, sin embargo de tan poderosa razon, prestaríamos un servicio no despreciable á los que se dedican á la práctica de estos análisis especiales, y muy particularmente á los farmacéuticos á quienes venimos há muchos años dedicando nuestras tareas, y los que más de una vez se ven precisados á desempeñar tan delicado cometido. Habiendo dado á luz para nuestra Biblioteca la *Sinópsis química* del Dr. Brunet, la *Hidrotimetría* de Boutron y Boudet, este opúsculo viene á complementar aquellos, y reunidos entendemos han de ser verdaderamente útiles.

Este único móvil nos ha impulsado á la publicacion de una de las especialidades que comprende el *Tratado de Análisis cualitativo y cuantitativo* del reputado químico R. Fresenius, y sin otras pretensiones por nuestra parte, creemos nos será dis-

pensado el atrevimiento de desmembrar tan preciada obra, la que siempre será consultada con provecho por los que se dediquen á la química práctica.

Dada la indulgencia que constantemente se nos concedió, no dudamos se nos conceda una vez más en gracia de nuestro buen propósito.

ANALISIS DE AGUAS MINERALES.

INDICE.

PRIMERA PARTE.

Páginas

Análisis cualitativo. 9

I.

ANÁLISIS DEL AGUA.

1.° Trabajo en la fuente. 10
2.° Trabajos en el laboratorio 12
1.—Investigacion de los cuerpos que se hallen en cantidad notable. 12
2.—Investigacion de los elementos fijos que se hallen en menor cantidad 13
a.—Investigacion del ácido fosfórico. 13
b.—Investigacion del fluor 14
c.—Investigacion de otros elementos fijos que se hallen en cantidad pequeña 14
3.—Investigacion de los cuerpos que sólo se hallan en muy pequeña cantidad. 18

II.

ANÁLISIS DE LOS DEPÓSITOS Y CONGRECIONES DE LAS FUENTES.

SEGUNDA PARTE.

Análisis cuantitativo. 22
I. Práctica del análisis de aguas minerales. 22

A.—TRABAJO EN LA FUENTE.

I. Aparatos y objetos necesarios. 23
II. Práctica de las operaciones. 25

B.—Trabajos en el laboratorio.

	Análisis cualitativa	41
	Análisis cuantitativa	41
	Investigacion de los gases	58
	Modificaciones necesarias por la presencia de un carbonato alcalino fijo	60
	Observaciones sobre el análisis de las aguas sulfurosas	63
III	Cálculo del análisis; contraprueba; representacion de los resultados	65

ANÁLISIS DE LAS AGUAS MINERALES.

PRIMERA PARTE.

ANÁLISIS CUALITATIVA.

El número de cuerpos de cuya investigacion hay que ocuparse en el análisis de las aguas llamadas *minerales*, es mucho más considerable del que en general precisa investigar en las potables y económicas, y cuya investigacion es suficientemente conocida, hoy ya popularizada mediante el procedimiento volumétrico de Boutron y Boudet designado con el nombre de *Hidrotimetría*. A él seguramente debe recurrir el químico práctico en la generalidad de casos, completando sus investigaciones por los medios generales de determinacion de ácidos y bases y los especiales para otros cuerpos simples y compuestos que en las mismas puedan hallarse. La *Memoria* de los Sres. Boutron y Boudet, *Sinopsis*, etc. del Sr. Brunet, y otros libros bien conocidos de los prácticos, nos relevan de ocuparnos en este lugar de dicha investigacion y sólo nos proponemos la determinacion de los que, podemos decirlo así, son exclusivos de estas aguas. Los cuerpos á que nos referimos son los siguientes: *óxidos de cesio, rubidio, thalio, litio ó litina, bario ó barita, estroncio ó estronciana, aluminio ó alúmina, manganeso (protóxido), ácido bórico, bromo, iodo, fluor*; *ácido sulfhídrico* (ácido hipo-sulfuroso) (1), *ácido crénico y apocrénico* (ácidos fórmico, propiónico, etc., nitrógeno é hidrógeno proto-carbonado) (1).

(1) Para los cuerpos colocados entre paréntesis, como su dosificacion é investigacion pueden llevarse á cabo simultáneamente, nos ocuparemos de ellos en la segunda parte de este trabajo, á la que remitimos al lector.

Además, en el depósito que dejan en las vasijas, así como en las concreciones sólidas de las fuentes ó en el resíduo de la evaporacion de grandes cantidades del agua, necesario es investigar tambien el *ácido arsenioso, ácido arsénico, óxidos de antimonio, cobre, plomo, cobalto, níquel* y algunos otros metales de los pesados, no pudiendo fallarse sin ligereza, si son propios de las aguas ó provienen tal vez, y sido introducidas en ellas por el uso de tubos, llaves, etc., metálicos. En este órden de investigaciones, se recomienda el ensayo de los reactivos para cerciorarse de su pureza, una vez que han de emplearse en investigaciones tan delicadas (1).

I.

ANÁLISIS DEL AGUA.

1.°—*Trabajo en la fuente.*

§ 1.

1.—Se procede á filtrar el agua de la fuente ó manantial, cuantas veces sea necesario hasta que resulte perfectamente clara, por papel de filtro lavado y en un frasco de suficiente capacidad que tenga tape esmerilado. Lo que quede sobre el filtro, que serán las materias que el agua tenga en suspension ó sustancias que se precipiten, al ponerse en contacto del aire (óxido de hierro ó sus combinaciones con el ácido fosfórico, ácido silícilico, ácido arsénico), serán ensayados segun decimos en el § 3.

2.—Consideramos inútil investigar el *ácido carbónico libre*, porque su presencia se reconoce de ordinario á primera vista. Si queremos, no obstante, convencernos de su existencia, se ensaya desde luégo el líquido con el papel de tornasol, despues con el agua de cal: el primero adquirirá un color rojo-vinoso;

(1) Bajo este punto de vista, ó á propósito del análisis completo de un agua mineral, pueden consultarse los llevados á cabo por Fresenius en Alemania desde 1850, de las numerosas fuentes de aquel país, y los del Sr. Saenz Díez de las de varias fuentes de España, como las de Panticosa, etc.

la segunda se enturbiará y su enturbiamiento desaparece por la adicion de un exceso de agua mineral.

3.—El olfato es el reactivo más sensible para reconocer el *súlfido-hídrico libre*. Si se llena á medias un frasco del agua mineral, se tapa con la mano y agita en el sentido del frasco, se descubren muchas veces indicios de dicho cuerpo, que no denunciarían los reactivos. Si se desea una reaccion química sensible, se deja caer gota á gota en un frasco grande de vidrio lleno del agua mineral, una disolucion de óxido de plomo en legía de sosa, y se coloca el frasco sobre un papel blanco; si se mira de arriba hácia abajo, puede examinarse si se ha producido coloracion parda ó precipitado negro; ó bien en un frasco á medio llenar, que se tape con un corcho mediante el que se suspende dentro una tira de papel empapado en una disolucion de acetato de plomo y de seguida sumergido en otra de carbonato amónico; y se verá pasadas algunas horas si pardea el papel. Si por la adicion del óxido de plomo se hubiere coloreado el agua en pardo ó se hubiese formado precipitado, miéntras que la tira de papel no hubiese indicado reaccion alguna, esto sería indicio de que el agua contenía sulfuros alcalinos, pero no dicho ácido sulfhídrico libre.

4.—En un vaso de los de beber lleno del agua, se pone un poco de tanino y en otro un poco de ácido agállico. Si toma el primero un color violeta rojo y el segundo violeta azul, esto indicará la presencia del óxido ferroso. En lugar de estos dos ácidos puede emplearse sencillamente cocimiento de agallas de Levante que contienen ambos. Las coloraciones no se producen sino despues de algun tiempo, manifestándose á partir de la capa superior del líquido, en donde el aire tiene más acceso, hasta el fondo.

5.—Se investiga el *ácido nitroso*, tratando el agua á ensayar por el engrudo de almidon adicionado de ioduro potásico (una parte de ioduro potásico muy puro, 20 de almidon y 500 de agua), y de ácido sulfúrico puro y diluido. Se observa si se produce coloracion azul de seguida ó despues de algunos minutos. Es prudente hacer un ensayo comparativo con agua pura y el mismo reactivo completamente libre de ácido nitroso.

6.—Se reconocen las *materias orgánicas* evaporando á sequedad una parte del agua, calentando el resíduo al rojo por breve tiempo, lo cual debe producir una coloracion negra. Si este ensayo ha de hacerse de manera que no deje incertidumbre, se hará la evaporacion y calentará el resíduo en un matraz ó retorta.

7.—El mejor medio para hallar las *materias olorosas* (materias orgánicas en descomposicion), es el de llenar un frasco hasta las dos terceras partes con el agua, cerrarle con la mano, agitar y se olerá. Si de este modo no se aprecia olor de sulfido-hídrico, como ántes hemos dicho al tratar de poner de manifiesto la presencia de este cuerpo, se le investigará por los reactivos allí indicados; si además de este se encontraran aquellas, ántes de buscar el olor se le añadiría sulfato de cobre.

8.—Si el agua contuviera ácido nitroso y á la vez el sulfido-hídrico, conviene eliminarle añadiendo con precaucion un poco de sulfato de plata ántes de investigar aquel (no es necesario quede sal de plata en la disolucion).

2.°—*Trabajos en el laboratorio.*

§ 2.

Como quiera que del análisis cualitativa pueden ya deducirse algunas conclusiones sobre la naturaleza de las combinaciones que forman los cuerpos contenidos en el agua, se empleará una pequeña cantidad de esta, para descubrir en ella los principales y establecer, en cuanto sea posible, la manera de estar combinados y el carácter químico del agua; despues en cantidad mayor se investigarán las sustancias que se encuentran en menor proporcion, y por último en una gran masa de agua, y sobre todo en los depósitos sólidos se buscarán los elementos que se pudieran hallar en cantidad excesivamente pequeña. Se manipula segun sigue:

1.—Investigacion de los cuerpos que se hallan en cantidad notable.

a. Se hierven en cápsula de porcelana durante una hora, no tan bien en un matraz de vidrio, próximamente 1.500 gramos de

agua clara obtenida en este estado por filtracion en la fuente, y se tiene el cuidado de ir añadiendo de cuando en cuando agua destilada, de tal manera, que el volúmen total no disminuya y no se depositen por la ebullicion más que las sales que hubieran estado disueltas á beneficio del ácido carbónico. Se filtra y ensaya el precipitado segun se acostumbra á verificar en las aguas potables y económicas (1).

b. Se investiga como en estas, el amoniaco, sílice, materias orgánicas, etc.

2.—Investigacion de los elementos fijos que se hallan en menor cantidad.

En cápsula de plata ó porcelana y en sitio, á ser posible donde no haya polvo, y teniendo el mayor esmero en la limpieza, se evapora á sequedad una grande cantidad de agua, cuando ménos 10 kilógramos. Si el agua no contiene carbonatos alcalinos, se añade un ligero exceso de carbonato de potasa puro. Se puede principiar la evaporacion á fuego desnudo á la luz del gas, por ejemplo, y se termina en baño de arena. Se calienta el resíduo al rojo muy débil. Si la evaporacion se hiciese en cápsula de plata, podría llevarse al rojo el resíduo, pero si se hubiere empleado de porcelana, se pondrá el resíduo en cápsula de platino ó plata para calentarlo al rojo débil. Si la masa se ennegrece por el calor, es señal que existen *materias orgánicas*.

Se mezcla el resíduo obtenido de este modo, y se le divide en tres partes, *a*, *b*, *c* —*c*, formando casi la mitad; *a* y *b*, cada una la cuarta parte.

a.—*Investigacion del ácido fosfórico.*

Se calienta la porcion *a* con un poco de agua; se añade un ligero exceso de ácido nítrico puro; se evapora á sequedad en baño maría, y calienta de nuevo el resíduo con ácido nítrico y

(1) Esta deduccion no es rigorosa en tanto que durante la evaporacion del agua no se haya evitado la presencia del polvo; si se quiere más seguridad, se debe evaporar una nueva porcion en retorta. Si en efecto resultase la presencia de dichas sustancias y se quisiera saber si era ácido crénico ó apocrénico, se tratará una parte del resíduo, segun el § 3.

diluye un poco con agua. Se filtra á traves de papel lavado é investiga el *ácido fosfórico* con la solucion nítrica del molibdato amónico, que da coloracion amarilla, y al cabo de algun tiempo un precipitado pulverulento, al fin amarillo, que se deposita sobre las paredes y fondo del tubo de ensayo.

b.—*Investigacion del fluor.*

Se calienta la porcion *b* con agua, y se añade cloruro de calcio en tanto se forme precipitado; se deja depositar y separa por filtracion el precipitado, compuesto en su mayor parte de carbonatos de cal y magnesia. Despues de haberle lavado y desecado, se le calienta al rojo y pone en una cápsula pequeña con agua; se añade un ligero exceso de ácido acético y evapora á sequedad en baño maría; se calienta hasta la desaparicion completa del olor de ácido acético, añade agua, calienta y filtra la disolucion de los acetatos alcalino-térreos; se lava el resíduo insoluble, deseca y calienta al rojo é investiga el *fluor*, reduciéndole á polvo fino, poniéndole en un crisol de platino vertiendo sobre el ácido sulfúrico concentrado hasta formar una papilla clara; se cubre el crisol con un vidrio de reloj cuya parte convexa, colocada hácia abajo, se ha recubierto de una capa de cera, sobre la cual se han trazado algunas rayas con punta muy fina, de manera que haya quedado á descubierto la superficie del vidrio; se llena de agua la parte cóncava y pone el crisol sobre una plancha de hierro caliente. Pasada de media á una hora, si se separa el vidrio y se le quita la capa de cera, se verán las rayas grabadas en su superficie. Si la cantidad de ácido fluorhídrico desprendida es muy pequeña, no se verán estas; pero basta entónces proyectar el aliento para percibirlas. Condensándose el vapor de agua sobre la superficie pulimentada, lo verifica de modo que las hace apreciables.

c.—*Investigacion de otros elementos fijos que se hallan en cantidad pequeña.*

Se hace hervir diferentes veces con agua la porcion *c;* se filtra y lava la parte insoluble con agua hirviendo, obteniéndose de este modo un resíduo y α una disolucion β.

a. El *resíduo* está formado en gran parte de carbonatos de cal y magnesia, ácido silícico y (en las aguas minerales ferruginosas) de óxido férrico hidratado. Tambien pueden encontrarse en él la *barita*, *estronciana*, *alúmina*, *óxido manganoso* y ácido titánico; necesario será investigar estos cuerpos.

En una cápsula de platino ó porcelana se pone una porcion del resíduo insoluble en agua, ácido clorhídrico en ligero exceso, despues 4 ó 5 gotas de ácido sulfúrico diluido; se evapora á sequedad en baño maría, se humedece con un corto exceso de ácido clorhídrico y luégo se añade agua y calienta ligeramente, filtra y lava.

aa. *Análisis del resíduo insoluble en el ácido clorhídrico.*—En gran parte está formado por la sílice, pero puede contener tambien sulfatos alcalino-térreos, ácido titánico y carbon. Se calienta repetidas veces en un crisol de platino con ácido fluorhídrico ó fluoruro amónico adicionado de ácido sulfúrico, hasta eliminar toda la sílice. Al fin se evapora á sequedad y si resulta resíduo se le funde con bisulfato potásico; se trata la masa fundida con agua fría, se filtra y se ensaya si hay *ácido titánico* por una ebullicion prolongada. Si despues de tratada la masa fundida por el agua hay resíduo insoluble, se le lava é incinera el filtro. Si se dispone de un espectroscópio, se fijan las cenizas en el extremo de un hilo de platino dispuesto convenientemente y exponen algun tiempo á la llama de reduccion, y humedece con ácido clorhídrico é investiga la *barita* en el espectro. No existirá estronciana ó los más indicios. Si no se dispone de aparato espetral, se dejan aparte las cenizas del filtro.

bb. *Análisis de la solucion clorhídrica.*—Se la pone en un matraz con un poco de sal amoniaco puro y añade amoniaco, hasta que el líquido esté todo lo más alcalino y despues sulfhidrato amónico exento de amoniaco. Se cierra con un tapon el matraz, que debe estar completamente lleno y se abandona por 24 horas á una temperatura suave. Si se forma precipitado, se le separa por filtracion, disuelve en ácido clorhídrico, se hierve y añade un exceso de lejía de potasa; se hierve de nuevo y filtra. Se investiga la *alúmina* en el líquido filtrado acidificando con ácido clorhídrico y calentando con amoniaco. En una parte del

resíduo se hallará el *manganeso* con el soplete y el carbonato sódico, disolviendo la otra parte en el clorhídrico se buscará el hierro con el sulfocianuro ó el ferrocianuro potásicos.

En el líquido separado por filtracion del precipitado que se formó por el sulfhídrato amónico, puede haber vestigios de barita; además se encuentra toda ó casi toda la estronciana. Se precipita con el carbonato amónico y filtra despues de haber dejado en reposo bastante tiempo, se seca y somete al método de Engelbach, que es como sigue: cuando se trata de hallar cantidades pequeñas de barita y estronciana en presencia de mucha cal, se lleva al rojo el precipitado sólido en un crisol de platino, durante algunos minutos, ó bien al soplete (lo cual hace cáusticos los carbonatos de barita y estronciana tan fácilmente como en ausencia del carbonato de cal) se hierve el producto calcinado con un poco de agua destilada, filtra y evapora con ácido clorhídrico y somete el resíduo al análisis espectral. Si se carece de espectroscopio, se evapora á sequedad con adicion de un poco de sulfato amónico el líquido obtenido, haciendo hervir en el agua el precipitado calcinado; se hierve el resíduo con una solucion saturada de sulfato amónico, se filtra, lava y seca, incinera el filtro y resíduo y reune al resíduo y estas cenizas á las de la calcinacion del *aa*, se funde con un poco de carbonato de sosa, se trata por agua; lava y disuelve el resíduo en ácido clorhídrico y se investiga si hay *barita* y *estronciana* en la disolucion por sus reactivos, sulfato de cal para la primera, y el resto de la disolucion se trata por el alcohol absoluto que disolverá el cloruro de estroncio, que podrá reconocerse por el color de la llama.

B.—*La disolucion alcalina* contiene las sales alcalinas y ordinariamente tambien la magnesia y vestigios de cal. Solo se debe investigar aquí el *ácido nítrico*, el *ácido bórico*, el *iodo*, *bromo* y la *litina*. Se evapora hasta concentracion muy grande, se deja enfriar é inclina la cápsula, á fin de que la pequeña cantidad de líquido alcalino que queda, se separe de la masa salina; con una barilla de vidrio se ponen en un vidrio de reloj algunas gotas de la disolucion concentrada y se acidula con ácido clorhídrico y por el papel de cúrcuma se investiga el *ácido bórico*. Se evapora todo el contenido de la cápsula, agitando con una

varilla de vidrio á fin de obtener un residuo pulverulento que se divide en dos partes *aa* y *bb*; siendo *aa* los dos tercios y *bb* uno.

aa. En la mayor porcion se investiga el ácido nítrico, iodo y bromo.—Para esto se tritura, hace hervir al baño maría en un matraz con alcohol puro á 90 por 100, por tres veces, filtrando cada vez.—Se añaden algunas gotas de lejía de potasa al extracto alcohólico, se destila para sustraer casi por completo el alcohol y se deja enfriar. Si se depositan pequeños cristales, pueden ser de nitrato potásico; se decanta el líquido, se lavan los cristales con un poco de alcohol, se disuelven en un poco de agua é investiga el ácido nítrico en la disolucion con el índigo, la brucina y el engrudo de almidon adicionado del ioduro potásico y el zinc. Se evapora despues á sequedad completa el líquido alcohólico. Si no se hubiese encontrado por el procedimiento anterior el ácido nítrico, se disuelve la menor cantidad posible del residuo en la menor porcion de agua y se le investiga.—La mayor parte del residuo, ó si fuese necesario, todo lo que resta, se trata tres veces por alcohol caliente; se filtra, evapora á sequedad el líquido filtrado, despues de haberle añadido una gota de lejía de potasa; se disuelve el residuo en muy poca agua y añade engrudo de almidon, se acidula débilmente con ácido sulfúrico y añade un poco de sulfuro de carbono puro, y por último, para descubrir el iodo se añade un poco de nitrito potásico disuelto en una gota de disolucion de ácido hiponítrico en ácido sulfúrico.—Despues de bien examinados los fenómenos que se produzcan, se investiga el bromo en el mismo líquido mediante el agua de cloro y cloroformo ó sulfuro de carbono.

bb. En la proporcion más pequeña se investiga la litina.—Se calienta con agua el residuo que puede contener un poco de litina al estado de carbonato ó de fosfato, añadiendo ácido clorhídrico hasta reaccion ácida bien manifiesta, se evapora á sequedad y mezcla con alcohol á 90 por 100; de este modo se precipita la mayor parte de la sal marina, miéntras que toda la litina queda en la solucion alcohólica. Se elimina el alcohol por evaporacion, y si se dispone de aparato espectral, se emplea para investigarla.

En el caso de no tener espectroscopio, se trata el residuo

por el agua y algunas gotas de ácido clorhídrico, se añade un poco de percloruro de hierro, despues amoniaco en *ligero* exceso y un poco de oxalato amónico y deja en reposo por largo tiempo; se separa por filtracion el líquido privado ahora de ácido fosfórico y los últimos vestigios de cal; se evapora á sequedad, calienta al rojo débil para expulsar todas las sales amoniacales, se trata el residuo por el agua de cloro (para eliminar el iodo y bromo) y algunas gotas de ácido clorhídrico, se evapora á sequedad y añade un poco de óxido mercúrico en polvo fino y agua (para separar la magnesia), se evapora á sequedad y calienta al rojo hasta desalojar todo el mercurio, se trata el residuo por una mezcla de alcohol absoluto y éter anhidro, despues de haber adicionado una gota de ácido clorhídrico, se filtra la disolucion, se la concentra por evaporacion y por último se inflama el alcohol. Si arde con llama color carmin, es que existe litina. Para asegurarse puede hacérsela pasar al estado de fosfato.

3.—Investigacion de los cuerpos que sólo se hallan en muy pequeña cantidad.

Se evaporan 100 ó 150 litros de agua en una caldera de hierro apropiada, hasta que las sales solubles empiecen á depositarse. Si el agua mineral no contiene por su naturaleza carbonato sódico, se le añade de antemano en suficiente cantidad, hasta que tenga reacion alcalina bien manifiesta. Despues de la evaporacion se filtra el líquido y lava el precipitado sin mezclar las aguas de locion al primer líquido, y se trata:

a. El precipitado por el método que se indica más adelante (§ 3), para los depósitos del manantial.

b. Se acidula la disolucion con ácido clorhídrico, se calienta y precipita el ácido sulfúrico, si le hay, con el cloruro de bario, se filtra y evapora á sequedad el líquido filtrado y digiere el residuo con alcohol á 90 por 100, y se investiga en la disolucion alcohólica el *cesio* y *rubidio* al espectroscopio, en el que nos dará sus rayas características azul y roja. Se disuelve en agua el residuo insoluble en alcohol, y al líquido caliente se le añade un exceso de amoniaco. Si forma precipitado, se filtra; en el líquido claro ó aclarado por filtracion, caliente y que con-

tiene amoniaco libre, se pone ioduro potásico. Si se produce inmediatamente precipitado, ó pasado algun tiempo, se le separa por filtracion é investiga el *talio* con el aparato espectral.

II.

ANÁLISIS DE LOS DEPÓSITOS Y CONCRECIONES DE LAS FUENTES.

§ 3.

1.—Se digiere en agua y ácido clorhídrico (si hubiese efervescencia, *ácido carbónico*) una gran cantidad (próximamente 200 gramos) del depósito ó las concreciones, y se las priva de antemano, ya con la mano, ya con tamiz, ya por lociones, etc., de las impurezas que retienen mecánicamente las sales solubles á que están adheridas; se deja en digestion en caliente hasta que todo lo que sea susceptible de disolverse se disuelva; se diluye en agua, se deja enfriar, filtra y lava el residuo.

a. Análisis del líquido filtrado.

a. Se calienta á 70° la mayor parte del líquido filtrado y se hace pasar por él una corriente de ácido sulfhídrico que se continúa aun despues del enfriamiento, se abandona éste en un sitio caliente hasta que sólo exhale un ligero olor á sulfhídrico, y se filtra.

Despues de haber lavado y desecado, se sustrae la mayor parte del azufre digiriendo y lavando con sulfuro de carbono, despues se calienta ligeramente el precipitado con sulfuro potásico amarillo, diluye en agua, filtra y lava con el agua que contiene el sulfuro potásico y se precipita el líquido filtrado y el agua de locion con ácido clorhídrico. Se deja sedimentar, se lava el precipitado y seca, tratándole de nuevo por el sulfuro de carbono, y si queda algun residuo se pone el pequeño filtro en una cápsula de porcelana, vertiendo sobre él, ácido nítrico fumante, puro y caliente, hasta que se haya evaporado la mayor parte; se añade carbonato sódico en exceso ligero, despues un poco de nitrato de sosa, se calienta hasta fundirse y trata la masa fundida con agua fría, filtra y lava con una mezcla de alcohol y agua; en la solucion acuosa se investiga el *ácido arsénico* y en el residuo el *antimonio* y *estaño*, disolviéndole en el ácido clorhídrico y ensayando la solucion en una cápsula pequeña de platino con zinc exento de plomo.

Si despues de tratado por el sulfuro potásico el precipitado

producido por el ácido sulfhídrico, hubiese residuo, se le separa del filtro despues de la locion y hace hervir en un poco de ácido nítrico diluido, filtra y lava el contenido del filtro y trata desde luégo con la disolucion de ácido sulfhídrico, para no perder el sulfato de plomo que pudiera contener, y despues se busca la *barita* y *estronciana*. A la disolucion nítrica se añade un poco de ácido sulfúrico puro, se evapora á sequedad en baño maría y trata de nuevo por el agua, y si hubiese residuo, estará formado por *sulfato de plomo*. Para asegurarse de ello se filtra y lava y examina si este residuo se ennegrece por el sulfhídrico. Se investiga el *cobre* en el líquido separado del sulfato de plomo por filtracion, con amoniaco y ferrocianuro potásico.

Del líquido separado por filtracion de los precipitados que se formaron por el hidrógeno sulfurado, se toma una porcion y evapora á sequedad en baño maría con adicion de ácido nítrico y trata el residuo por dicho ácido y agua, se filtra y en el líquido se investiga el *ácido fosfórico* con el ácido molíbdico; al resto del líquido separado de los precipitados debidos al sulfhídrico y que se ponen en un matraz, se le añade sal amoniaco, amoniaco y sulfhidrato amónico; se tapa el matraz, que debe estar lleno hasta el cuello, y se le abandona en un recinto caliente, hasta que el líquido que cubre el precipitado aparece de color amarillo no verdoso; se filtra entónces y lava el precipitado con agua adicionada de sulfhidrato amónico. Trátase entónces con ácido clorhídrico diluido y allí se busca el *cobalto*, *níquel*, *hierro*, *manganeso*, *zinc*, *alúmina* y *ácido silícico* por los reactivos. Para hallar el *ácido titánico* se precipita una parte de la solucion clorhídrica con amoniaco, y se elimina la sílice por el fluorhídrico, empleando despues los reactivos de dicho ácido, tal que el zinc metálico, que á consecuencia de su reduccion á óxido, se colorea despues de algun tiempo la solucion al principio en violeta pálido, despues en azul, formándose más tarde un precipitado azul que poco á poco se vuelve blanco. En el líquido separado por filtracion del precipitado que formó el sulfhidrato amónico, se precipita la *cal*, *estronciana* y la poca barita que pudiera encontrarse con carbonato y un poco de oxalato amónico, y en el precipita-

do se investigan las dos últimas bases segun el procedimiento de Engelbach ya citado. Por último, la *magnesia* se encontrará en el líquido separado del precipitado calcáreo.

ß. Se diluye en mucha agua la disolucion clorhídrica y en ella se pone cloruro de bario y abandona algunas horas en sitio caliente; precipita en blanco, *ácido sulfúrico*.

b. *Análisis del residuo*.—Está generalmente formado de arena, sílice hidratada, alúmina y materias orgánicas, pero puede contener tambien azufre si el agua es sulfurosa, y además sulfato de barita y sulfato de estronciana. Se le hierve desde luégo con carbonato de sosa ó sosa cáustica para disolver la *sílice* hidratada y el azufre, y se le trata sobre el filtro con un poco de ácido clorhídrico diluido, para sustraer la barita y estronciana, dejando la alúmina y arena. En la disolucion clorhídrica se investiga la barita y estronciana por sus reactivos, segun se deja indicado.

2.—Para hallar el *fluor*, se trata una porcion particular del depósito ó concreciones; si por sí no tiene mucho carbonato de cal, se le mezcla con la mitad de su peso de cal hidratada pura, se calienta al rojo (lo cual permite conocer si hay materias orgánicas), se diluye el residuo en agua y añade ácido acético hasta reaccion ácida, y evapora hasta que se expulse todo el acético, y se procede segun el § 2.

3.—Se hierve por algun tiempo el depósito ó la concrecion con lejía de potasa ó sosa, y se filtra.

a. Se acidifica una porcion de líquido con ácido acético, añade amoniaco y se separa 12 horas despues por filtracion el precipitado de alúmina y sílice que se forma generalmente; se añade de nuevo ácido acético hasta reaccion ácida, y despues una disolucion de acetato neutro de cobre; si se forma precipitado pardusco, es de *apocrenato de cobre*. Al líquido separado por filtracion del precipitado se le añade carbonato amónico hasta que el color verde pase al azul y se calienta; si se forma un precipitado verde azulado, es de *crenato de cobre*.

b. En el caso de haberse encontrado arsénico, se emplea el resto del líquido alcalino para investigar si este metaloide se encuentra en el depósito al estado de *ácido arsenioso* ó *ácido arsénico*.

SEGUNDA PARTE.

ANÁLISIS CUANTITATIVA.

Segun hemos hecho observar en el análisis cualitativa, el número de sustancias que hay que tener en cuenta y por consiguiente que determinar en peso en las aguas minerales, es mucho más considerable que en las aguas dulces. Se pueden resumir como sigue, los cuerpos que se han de dosificar.

a. *Bases:* potasa, sosa, litina, cesio, rubidio, óxido de talio; amoniaco, cal, barita, estronciana, magnesia, alúmina, protóxido de hierro, protóxido de manganeso (óxido de zinc, protóxido de níquel, protóxido de cobalto, óxido de cobre, óxido de antimonio).

b. *Acidos:* ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido silícico, ácido carbónico, ácido bórico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hipo-sulfuroso, cloro, bromo, iodo, fluor, ácido sulfhídrico, crénico y apocrénico; ácido fórmico, ácido propiónico, etc. (ácido arsenioso y ácido arsénico, ácido titánico).

c. *Elementos no combinados y gases indiferentes:* oxigeno, nitrógeno, carburos de hidrógeno ligeros.

d. *Materias orgánicas indiferentes.*

Muchas de estas sustancias dominan en la mayor parte de las fuentes, sobre todo la sosa, cal, magnesia, muchas veces el hierro y por otra parte el ácido sulfúrico, carbónico, sílice, cloro y ácido sulfhídrico. Las otras no se hallan en general más que en pequeñas cantidades y á veces en proporciones mínimas. Los cuerpos que hemos puesto más arriba entre paréntesis no se encuentran las más veces sino en el residuo de la evaporacion de grandes masas de agua ó en los sedimentos ocrosos, lodo, ó bien en las concreciones sólidas (1) que se forman en la mayor parte de las

(1) Dejamos dicho en el *Análisis cualitativa* que si se hallan en los depósitos plomo, cobre, etc., es necesario pensar si estos metales no provendrán de los tubos metálicos de conduccion, llaves, etc.

fuentes minerales, ya sobre la que actúa el aire, ya en los depósitos en que se las conserva.

Divido lo que sigue en dos partes, á saber: 1.°, práctica del análisis; 2.°, cálculo y representacion de los resultados.

PRÁCTICA DEL ANÁLISIS DE LAS AGUAS MINERALES.

Este análisis se divide en dos partes, segun las circunstancias; una que se practica en la misma fuente, otra en el laboratorio.

A.—*Trabajo en la fuente.*

I.—Aparatos y objetos necesarios.

§ 1.

A continuacion damos la lista de todo lo que es necesario llevar á la fuente para practicar allí las operaciones convenientes.

1.—Una pipeta ordinaria de 200 á 250 cc. de capacidad.

2.—Cuatro matraces para hervir, de 300 cc. próximamente. En cada uno se pondrán 3 gramos de hidrato cálcico, perfectamente exento de ácido carbónico, y si el agua mineral contiene carbonato de sosa, 1 $^1/_2$ gramos de cloruro cálcico desecado. Cada matraz debe haber sido pesado con el hidrato de cal, etc., y llevar tapon de caoutchouc é indicado su peso en una etiqueta.

3.—Un buen termómetro de escala bien visible.

4.—Ocho frascos de vidrio blanco de 2 á 3 litros, tapados con buenos tapones y aun mejor al esmeril, ó con tapones de caoutchouc, bien lavados.

5.—Cuatro frascos ó matraces de vidrio blanco de 7 litros, cerrados al esmeril ó con tapones de caoutchouc.

6.—Una castaña de vidrio, recubierta de esparto ó mimbre como las que se usan para el transporte del ácido sulfúrico, que ha de estar bien lavada con agua destilada y perfectamente seca.

7.—Un frasco graduado de uno ó medio litro.

8.—Dos embudos, uno grande y otro mediano.

9.—Papel de filtro Berzelius.

10.—Matraces, vasos de precipitados, lámparas, varillas de vidrio, tubos de vidrio, de caoutchouc, limas, tijeras, cuchillos, tapones de caoutchouc y corcho, hilo, etc.

11.—Reactivos, y sobre todo los siguientes: amoniaco, ácido clorhídrico, acético, nitrato de plata, cloruro bárico, nitrato amónico, ácido tánnico y agállico (ó infusion de agallas de Levante), tintura de tornasol (recientemente preparada), papeles reactivos.

Segun las circunstancias será necesario además:

a. *Si el agua contiene ácido sulfhídrico ó un sulfuro alcalino*:

12.—Una disolucion titulada de iodo en ioduro potásico. Debe estar muy diluida; contendrá por lo ménos 0'001 gramo de iodo por cc. Se la puede preparar añadiendo cuatro volúmenes de agua á un volúmen de la disolucion de *Bunsen* (1).

13.—Almidon.

14.—Una bureta de pinza y algunas pipetas.

15.—Una disolucion de ácido arsenioso en ácido clorhídrico ó arsenito de sosa, y aun para estar prevenidos para todas las eventualidades, el aparato y reactivos que indicaremos en (§ 2, 8).

b. *Si el agua contiene mucho óxido ferroso y es necesario determinarle en la misma fuente (volumétricamente)*:

16.—Una disolucion de permanganato potásico, que se diluye como corresponde para aguas grandemente ferruginosas, de modo que sean suficientes 100 cc. para hacer pasar 0'100 gramos de hierro del estado de protóxido al de peróxido. Para las aguas más débiles se diluirá más.—Si el camaleon se ha de titular allí mismo, es necesario además hilos-cuerdas de clavi-

(1) Se disuelven 6gr,2 á 6gr,3 de iodo, mediante 9 gramos próximamente de ioduro potásico completamente exento de ácido iódico, hasta obtener 1.200 cc.

cordio, ó una disolucion titulada de ácido oxálico (1), buretas y pipetas.

c. *Si es necesario dosificar en el agua todos los gases disueltos*:

Segun que el agua es pobre ó rica en ácido carbónico se aplican los métodos descritos en el (§ 2, 10 *a* ó *b*), y es necesario entónces:

17.—Los aparatos descritos en dicho párrafo.

d. *Si es necesario dosificar los gases que se desprenden en la fuente.*

Son precisos:

18.—Los aparatos que describimos en el (§ 2, 11).

e. *Si la fuente es profunda es indispensable tomar el agua á diversas profundidades*:

19.—Es necesario el aparato que describimos en el (§ 2, 6).

f. *Si hay necesidad de hallar la densidad de un agua muy gaseosa*:

20.—Se llevarán uno ó muchos frascos tales como el representado en el (§ 2, 13).

II.—Práctica de las operaciones.

1.—Se examina el aspecto del agua (color, limpidez, etc.) Muchas veces á primera vista un agua parece clara, y sin embargo, mirándola con cuidado en un frasco de cristal se ven flotar copos numerosos incoloros ó coloreados.—En este último caso se deja en reposo por un dia en sitio fresco, se decanta y examina al microscopio la naturaleza del depósito, y se hallarán con frecuencia infusorios, criptógamas, etc.

2.—Se observa si se desprenden gases en la fuente, ó el agua

(1) 1 gramo á 1 $^1/_2$ de ácido oxálico puro y cristalizado en agua destilada de modo que resulten 250 cc.

lleva burbujas gaseosas, ó si desprende gas cuando se la agita en frasco á medio llenar.

3.—Se aprecian el olor y sabor. Para reconocer pequeñas cantidades de materia olorosa, se llena á medias con el agua, un vaso de beber, ó mejor una botella, se tapa con la mano, agita fuertemente, y separando la mano, se percibe inmediatamente si se desenvuelve algun olor.

4.—Se ensaya la reaccion del agua con los diversos papeles reactivos (los mejores son el papel azul de tornasol y el mismo débilmente enrojecido), y se observa si el que había sido enrojecido se vuelve azul por la simple desecacion al aire.

5.—Se determina la temperatura del agua. Para esto se sumerge el termómetro en la fuente y se lee la indicacion miéntras está dentro de ella; este es el medio mejor de hacer la observacion; otras veces se sumerge en la fuente un frasco grande en el cual está el termómetro; cuando está lleno se le deja bastante tiempo en el agua, y despues se le saca y lee la indicacion del instrumento que se ha dejado en el frasco. Si el agua sale de un orificio ó corre por un tubo, se la recibe en un embudo grande, disminuyendo su orificio de manera que salga la misma cantidad que llega; se sumerge el termómetro en el centro de la masa de agua que llene el embudo, y se observa despues de bastante tiempo.

Es necesario completar la observacion de la temperatura indicando:

a. La fecha.

b. La temperatura del aire.

c. Haciendo observar si la temperatura de la fuente es constante en las diversas estaciones.

6.—Se llenan del agua los frascos 4 y 5 del § 1, así como la castaña. Es necesario para ello tomar muchas precauciones para no enturbiarla tocando con ellos el fondo ó las paredes del depósito. Si no se pudiera llenarlos de agua bien límpida, se la filtra en cuatro de los ocho frascos pequeños y en el mayor. Se toma un filtro de papel Berzelius con pliegues y coloca en un embudo á fin de que la filtracion sea rápida. Comunmente se puede evitar la filtracion llenando los frascos de 6 á 7 litros, dejándola reposar

por una ó dos horas y sacando el agua ya clara por medio de un sifon á otros frascos. Se cierran bien los frascos y se les pone etiquetas.

Como hay muchas veces impurezas que flotan en la superficie del agua, es bueno sumergir completa y lentamente los frascos en el interior del líquido. Si es necesario evitar la agitacion, se cierra el frasco con un tapon de caoutchouc que tenga dos orificios: al uno se adapta un tubo de la misma sustancia, que queda fuera, y el otro orificio se tapa con el pulgar, introduciendo el frasco á la profundidad que convenga. En el momento en que se levanta el pulgar, el agua penetra por la abertura que el dedo deja libre, miéntras el aire sale por el tubo cuyo orificio se encuentra en el exterior ó sobre el nivel del líquido. Si el nivel está muy profundo de modo que no pueda introducirse el brazo, se fija sólidamente el frasco á una percha, ó se le lastra con un peso y se le ata con una cuerda. Para asegurar en este caso al frasco en su posicion vertical se puede emplear un disco oradado en el centro, por cuyo orificio puede pasar el cuello del matraz. Se fija bien alrededor del cuello y anudan las cuerdas de modo que pasen por el fondo, suspendiendo un peso, y atando el cuello á una cuerda.

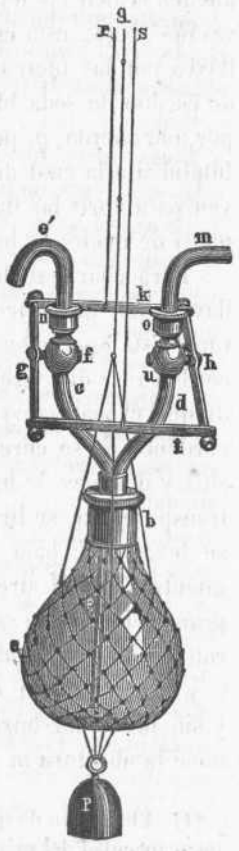

Fig. 1.ª

Para las aguas minerales profundas que se quieran analizar á diversas distancias del nivel se puede emplear el aparato de la *fig.* 1.ª El matraz de vidrio fuerte *a* está provisto alrededor de su cuello de una guarnicion de laton *b* bien masticada y que lleva dos tubos de laton, *c* y *d*. El tubo *c* comunica por la parte inferior con un tubo de vidrio *e*, que desciende casi hasta el fondo del matraz. El tubo *d*, al contrario, termina inferiormente con una pieza estrecha, hendida,

de forma de media luna, que envuelve al tubo de vidrio hasta su parte superior en el interior de la guarnicion de laton. Su extremo no debe pasar del fondo superior de esta. Los tubos de laton pueden cerrarse por llaves *f* y *u*, cuyas salidas de abertura grande llevan las palancas *g* y *h* que permiten abrirlas. Si las llaves deben de estar abiertas ó cerradas al mismo tiempo, lo que ocurre las más veces, las palancas *g* y *h* están unidas por los travesaños *k* é *i*. Si en la posicion de la figura las llaves están cerradas, se las abrirá elevando el travesaño *i*. Para no equivocarse, en los puntos en que las palancas están unidas al travesaño *i* se pueden grabar las letras *a'* y *c*, que indicarían que estando el travesaño abajo, está cerrado. Los tubos *m* y *e'* están unidos á las llaves por las tuercas *n* y *o*. El matraz está rodeado de una red de cordon de seda blanca y lastrado por un peso, *p*. Va sostenido por una cuerda, *q*, provista de nudos que permiten medir la profundidad á la cual desciende. Los otros dos cordones, *r* y *s*, sirven para abrir las llaves. Estas cuerdas están enrolladas en una polea de madera y bien marcadas para no confundirlas.

Para usarle se lava perfectamente el matraz, se cierran las llaves y se introduce el aparato á la profundidad deseada. Durante esta operacion una persona, *Q*, dirige, y otra, *R*, tira del cordon *r*, y una tercera, *S*, sostiene solamente *s*, teniendo cuidado de que el matraz no gire sobre sí mismo con el objeto de que los cordones no se enreden. Cuando se halla á la profundidad querida y despues de haber esperado que el agua haya adquirido su transparencia, se tira de la cuerda *t* aflojando *r*; el travesaño *i* se levanta, *k* baja y se abren las llaves. El agua entra por *e e'* miéntras que el aire se escapa por *m*, llegando á la superficie en grandes burbujas; cuando cesan estas, la vasija está llena. Se cierran las llaves y sube el aparato no haciendo más que sostener *r* y *s*. Si está bien construido se le hallará completamente lleno y sin la menor burbuja de aire. Para vaciarle se le invierte y pone la abertura *m* sobre el recipiente y abren las llaves (1).

(1) El aparato de que se vale *Fresenius* tiene las dimensiones siguientes: capacidad del matraz, 600 cc.; diámetro de los tubos de laton, 7 mm.; abertura de las llaves, 5 mm.; longitud de las palancas, 90 mm.; idem de los travesaños; 105 mm.; peso del lastre, 2,5 kilógramos.

7.—Para dosificar el ácido carbónico se llena tanto como la disposicion de la fuente lo permita, la pipeta, previamente lavada con la misma agua mineral y la que se pone en el matraz (§ 2, 2) que contiene hidrato de cal, ó éste y cloruro cálcico; se cierra el matraz, se ata con bramante el tapon y se hace lo mismo con los otros tres.—Si se puede llenar fácilmente la pipeta, no es necesario pesar inmediatamente los matraces; sin embargo, valdrá más hacerlo, porque es más exacto, y entónces, como no es necesario llenar completamente la pipeta, el trabajo es más breve.

Si el agua sale por un tubo ó llave, se pone sin más preparativos al orificio el matraz pesado que contiene la cal, etc., llena hasta el cuello y cierra. Se comprende que aquí es indispensable pesar el matraz ántes de llenarle.

Si se quiere dosificar el ácido carbónico del agua cogida á cierta profundidad por medio del aparato de la *fig.* 1.ª y que puede en este caso estar sobresaturada de él, la operacion es muy exacta si se opera sobre la totalidad del agua que llena el matraz *a*. Para esto se toma un matraz que tenga próximamente vez y media la capacidad de *a*, y se pone en él una cantidad más que suficiente de cal hidratada exenta de carbonato, y por precaucion cloruro de calcio para descomponer el carbonato de sosa si existiera. Una vez sacado el matraz del depósito ó fuente, se desatornillan los travesaños *i* y *h* para poder maniobrar con las llaves separadamente, se elevan las cebollas *m* y *e* y se sacan las pequeñas cantidades de líquido que hubieran podido quedar sobre las llaves. Se vuelve el matraz verticalmente é introduce el tubo *u* en otro, se abre la llave, y despues lentamente la de la abertura *f*. Cuando se ha vaciado próximamente la cuarta parte del contenido, se cierran las llaves; se tapa el matraz en donde se va analizar con tapon de caoutchouc, y se le hace girar con los dedos para deshacer la cal y absorber el ácido carbónico que se halle en la parte vacía. De igual modo se opera con las otras tres cuartas partes del agua. Hecho esto, para recoger el ácido carbónico que se haya desprendido en el matraz colector se ponen en él cerca de 50 cc. de agua de cal ó lechada de cal clara; se agita bastante tiempo y vierte el líquido y el agua de locion en el matraz para

analizar. Se cierra este y ata el tapon con cuerdas. Se puede medir el contenido del matraz *a* sencillamente, llenándole de nuevo y vertiéndole en un vaso tarado, en donde se toma el aumento de peso.

8.—*Si la fuente contiene ácido sulfhídrico*, se le dosifica volumétricamente con una solucion titulada de iodo (§ 2,12), procediendo del siguiente modo:

Se mide desde luégo ó pesa cierta cantidad del agua sulfurosa, se la diluye, si es necesario ó estuviese muy cargada, en agua destilada hervida, y se añade un poco de engrudo de almidon, y por último, agitando siempre, se hace caer sobre el agua la disolucion de iodo, hasta que resulte coloracion azul permanente, y así se obtiene la relacion entre la disolucion de iodo y el agua sulfhídrica, pero sólo aproximadamente. Supongamos que para 220 cc. de agua hemos empleado 12,0 cc. de una disolucion de iodo que contiene 0gr.,000,918 de iodo en 1 cc. Entónces se pone en un matraz la cantidad de disolucion de iodo que sea casi necesaria para un segundo ensayo, y sobre ella la cantidad de agua mineral medida ó pesada de antemano, ó que se medirá despues; se añade al líquido límpido el engrudo de almidon y despues la solucion de iodo hasta coloracion azul. De esta manera se evita la pérdida de sulfhídrico por evaporacion ú oxidacion. En la experiencia citada y reproducida, son necesarios 16,26 cc. de disolucion de iodo para 256 cc. de agua; lo que para 220 harian 13,9 cc. de iodo, es decir, 1,9 cc. más que no tomando esta precaucion.—A pesar de ella no se puede aún considerar la experiencia como terminante y exacta; cuando se opera con disoluciones de iodo tan diluidas, es necesario averiguar cuanto de esta última es necesaria para comunicar la coloracion azul final del análisis, á un volúmen de agua exenta de ácido sulfhídrico, teniendo igual temperatura y la misma constitucion que la ensayada. Se restarán de seguida estos centímetros cúbicos de los hallados en el análisis. En el caso citado es necesario restar 0,5 cc. de los 16,26 cc. hallados desde luégo. Operando segun acabamos de indicar, los resultados están perfectamente de acuerdo y son exactos.—Si el agua de la fuente contiene carbonatos alcalinos y mucho ácido carbónico libre, no hay que variar el

procedimiento analítico; sólo es necesario en este caso añadir ácido acético ó cloruro de bario, porque el bicarbonato de sosa no ejerce accion sobre la disolucion de iodo.—Si se quiere comprobar el resultado volumétrico por un análisis en peso, puede seguirse el método de Lyte, mediante la precipitacion del azufre al estado de sulfuro de plata, valiéndose de una solucion del cloruro argéntico en el hiposulfito de sosa, adicionada de algunas gotas de amoniaco.

Para saber en el agua mineral cuál es la parte del compuesto sulfurado que es necesario calcular como ácido sulfhídrico, sulfhidrato ó sulfuro, es de importancia asegurarse si abandona el agua en todo ó en parte su compuesto sulfurado bajo la corriente de un gas inerte. Para ello se hace pasar por un volúmen conocido del agua una corriente de hidrógeno, préviamente lavado en una disolucion de cloruro mercúrico, despues en lejía de potasa, poniéndola en un matraz tapado con un tapon con tres agujeros. Por uno atraviesa un tubo que conduce el hidrógeno y que llega hasta el fondo; por el otro penetra otro tubo en ángulo recto que no pasa más allá de la superficie interior del tapon. Cuando el gas que sale no da indicios de contener sulfhídrico, lo cual se reconoce en que no decolora una pequeña cantidad de disolucion de ioduro de almidon muy diluida ó débilmente azulada (lo cual sucede pasada algunas horas), se suspende la corriente de hidrógeno, y en el agua mineral tratada de esta manera se dosifica el azufre, ya al estado de sulfuro de arsénico, ya con la solucion de iodo. Debe hacerse actuar el hidrógeno en un sitio frío y á la sombra.

El sulfuro que en estas circunstancias queda disuelto en el agua, cuando ya no hay ácido sulfhídrico, se halla al estado de sulfhidrato de sulfuro. Este medio, así como el empleado por *W. B.* y *E. Rogers*, es muy conveniente para resolver la cuestion con las aguas que sólo contienen ácido sulfhídrico libre, ó apénas le contienen y sin hiposulfitos; pero carece de valor cuando con los sulfuros ó sulfhidratos de sulfuro, como acontece muchas veces, existen hiposulfitos.

En este último caso se dosifica reunido el azufre combinado con el hidrógeno y metales, empleando preferentemente una diso-

lucion de *cadmio*, porque esta es tan sensible como la de ningun otro metal y además no es atacada por el hiposulfito de sosa. Muchas veces no es necesario pesar el sulfuro de cadmio, porque retiene fácilmente cloruro de dicho metal, y se dosifica el azufre por oxidacion con el ácido nítrico ó el cloro, ó bien por vía húmeda. De seguida y en nueva cantidad de agua se expulsa el ácido sulfhídrico libre, despues el combinado al estado de sulfhidrato, y dosifica ambos, recogiéndolos en una disolucion de plata amoniacal, y se halla al fin por diferencia (si no hay bisulfuro) el azufre combinado al estado de sulfuro.

Se puede aplicar tambien el método de *Simmler*, empleado en el análisis del agua mineral de *Stachelberger*, analizada con el mayor esmero. Se expulsa desde luégo el ácido sulfhídrico libre por medio del hidrógeno y con el auxilio de una bomba aspirante, y despues, en el agua desembarazada de este modo del hidrógeno sulfurado, se pone una solucion de sulfato manganoso por medio de un tubo terminado en embudo y se desaloja el sulfhídrico puesto por él en libertad (que está como el sulfácido unido al sulfuro metálico).

Se separa el sulfuro de mangeneso por filtracion, y se añade nitrato neutro de plata al líquido caliente y se forma, aun cuando haya hiposulfito, un precipitado que contiene sulfuro de plata, y en general cloruro del mismo metal, se filtra, se separa el cloruro por el amoniaco y disuelve el sulfuro de plata lavado en el ácido nítrico, determinando la plata al estado de cloruro, y termina con la investigacion del ácido hiposulfuroso. Es necesario, téngase bien entendido, tratar el sulfuro de plata en la fuente.

En el sulfuro de manganeso recogido sobre el filtro se tiene el azufre combinado con el metal al estado de monosulfuro; pero si el agua contiene un bisulfuro (lo cual la comunica coloracion amarilla vista en masa), el sulfuro de manganeso estaría mezclado con azufre, que habría quedado libre al cambiar del estado de bisulfuro á monosulfuro; tratando por el ácido clorhídrico, el azufre libre no es atacado.

Nada diré más de este procedimiento, recomendando el trabajo original de *Simmler* en que ha descrito perfectamente el método y aparatos.

9.—*Si el agua contiene carbonato de protóxido de hierro en cantidad algo notable*, la adicion de ácido tánnico ó agállico da una coloracion violeta obscura, y se dosifica el hierro oxidado con la solucion diluida de permanganato de potasa. Se toma para esto 300 cc. de agua y se hace el ensayo en un vaso de cristal colocado sobre una hoja de papel blanco. Es conveniente de antemano adicionar al agua un poco de ácido sulfúrico.

Se harán muchos ensayos, hasta obtener resultado suficientemente constante (1). Si exhalase olor á sulfhídrico ó contuviera sustancias orgánicas, no puede aplicarse este procedimiento (2). Si el agua es rica en cloruros metálicos, las cifras serian muy altas, debiendo tener cuidado de no olvidar género alguno de precauciones (3).

Fig. 2.ª

(1) Es muy importante operar con rapidez si se quiere saber cuánto pierde el agua de protóxido de hierro desde la fuente á los depósitos, en los baños, y bien aún si se la conserva más ó ménos tiempo en vasijas. La dosis de hierro que yo he hallado en mis análisis estaba perfectamente de acuerdo con los resultados de los análisis en peso. Este procedimiento presta buenos servicios, sobre todo cuando se trata de clasificar varias fuentes que lo contienen, por poderse ensayar en el acto cada pequeña fuente con bastante exactitud.

(2) Cuando sólo hay ácido sulfhídrico con protóxido de hierro, se puede modificar el procedimiento del siguiente modo: se determina desde luégo cuál es la cantidad de una disolucion de iodo que corresponde á un volúmen dado de una solucion de permanganato de potasa, cuando ejerce su accion sobre un volúmen igual de agua de una solucion acuosa muy diluido de ácido sulfhídrico. Se tratan 500 cc. del agua mineral por la solucion de iodo, despues 500 cc. por el camaleon. El primer ensayo dará el ácido sulfhídrico; el segundo dará el hierro cuando se haya restado el volúmen del camaleon correspondiente á la cantidad de solucion hallada necesaria para descomponer el ácido sulfhídrico.

(3) El olor particular que se observa muchas veces ensayando con el permanganato de potasa las aguas salinas aciduladas, proviene en ocasio-

10.—*Si es necesario dosificar todos los gases disueltos en el agua:*

a) Si se trata de un agua pobre *en ácido carbónico*, se llena desde luégo completamente un matraz, segun lo indica la *fig.* 2.ª

Fig. 3.ª

Para esto se introduce el matraz lleno de agua en el fondo de la fuente que se quiere explorar, ya atándole á una percha, ya lastrándole con un peso; por medio de un tubo de gutapercha *a* que llega hasta el fondo del matraz se aspira todo el líquido, para reemplazarle con nueva cantidad de agua tomada del interior de la masa. Para impedir que refluya el agua cuando se cesa de aspirar, se cierra la llave *b*, ó bien se adapta al de guta en su extremo, otro pequeño de caoutchouc que se comprime entre los dedos. El matraz está cerrado con un disco de caoutchouc volcanizado *c*, que sirve de válvula. Una vez lleno se retira el vaso de la fuente.

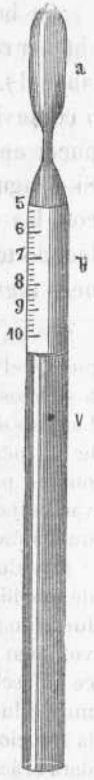

Fig. 4.ª

Hecho esto y seguidamente, se une al matraz una llave de caouthouc *a* (*figura* 3 ª), que se llena de agua hervida, y cierra.

Si el agua mineral corre por un caño, se adapta á este un tubo de caoutchouc que se hace llegar al fondo del matraz, se deja correr el agua bastante tiempo y se cierra, por último, por el sistema precedente.

De seguida se une el otro extremo de la llave *a* con el tubo *b*, en el cual se pone un poco de agua y se adapta á este último un tubo graduado *c* tambien mediante una llave *d*, semejante á *a*.

nes del bromo ó del cloruro de bromo. En los ensayos de las aguas de Elisabeth, en Hombourg, percibí perfectamente este olor á bromo.

Este tubo ha de poder contener 1 $^1/_2$ veces el volúmen del gas disuelto en el agua, medida en frío y á la presion ordinaria. Ahora, pues, si se quiere aplicar este método al agua cargada de ácido carbónico, sería necesario que además de la capacidad ordinaria del tubo *c*, tomar una pequeña cantidad de agua, pero no podrían dosificarse los otros gases disueltos con el ácico carbónico.

Se inclina ahora el aparato de manera que llegue un poco de agua á la bola *b*, y se hace hervir, teniendo cuidado de que la llave *a* esté cerrada y abierta la *d*, hasta que todo el aire atmosférico se haya desprendido y reemplazado por el vapor de agua; entónces se cierra el tubo de caoutchouc *e* con una ligadura ó una pinza de tornillo. Cuando está frío el aparato se abre la llave *a*; el agua del matraz empieza á hervir y su gas se difunde en el espacio vacio. Se calienta próximamente por 1 $^1/_2$ horas, no pasando de la temperatura de 90°. De esta manera el agua se sostiene en la ebullicion consiguiente y todo el gas se desprende. Se calienta ahora un poco más fuerte, hasta que á consecuencia de la expansion del vapor, el agua hervida se eleve hasta la ligadura *d*. En este momento se cierra esta, se separa el tubo *c* del *b*, é introduciendo el extremo *e* bajo mercurio, se abre la ligadura *e* para medir el volúmen del gas mediante las divisiones del tubo; se anota, téngase muy presente, la altura barométrica, la temperatura y el nivel del mercurio en el tubo *c*. Si no se tuviese tubo graduado, se podría operar del mismo modo con uno cuyo volúmen fuese conocido. Desatada la ligadura, se hace de modo que el nivel interior sea el mismo que el exterior; cerrado luégo de nuevo el extremo *e*, se hace caer el mercurio que hay en el tubo en una copa graduada con objeto de conocer el volúmen, que se restará del volúmen total, y la diferencia será el volúmen del gas que tratamos de medir.

Como puede suceder que no se tenga á mano en la fuente misma todo lo que es necesario para analizar el gas expulsado del agua, es lo mejor transportarla al laboratorio en tubos cerrados á la lámpara. Con este objeto se reemplaza el tubo *c* por otros semejantes, pero no divididos, y que en sus extremos estén bastante estrechados para que puedan cerrarse á la lámpara. Se pro-

cede como queda dicho, y despues de la ebullicion completa y del empalme *d*, se funde la extremidad del tubo, ya con un soplete convenientemente dispuesto, ya con una eolípila. Es conveniente llenar de este modo dos ó tres tubos. Como la proporcion entre la cantidad total del gas y el volúmen es la misma que en la primera experiencia, importa poco que los tubos destinados á transportarse contengan ó no todo el gas expulsado y que quede parte en la bola *b*.

b) Como hemos dicho, este procedimiento no conviene para las aguas *ricas en ácido carbónico*. En este caso el ácido que se desprenderia en grande cantidad arrastraría el gas y haría inútil el uso del vacío. Con tales aguas se procede del modo siguiente: se llena desde luégo, segun hemos dicho, un matraz de 500 cc. del agua mineral, y se le cierra dentro de ella con un tapon de caoutchouc, atravesado por un agujero, y á traves de él lleno de agua, se hace pasar un tubo aductor, lleno asimismo de agua destilada. Este tubo debe estar doblado en ángulo recto, despues en obtuso hácia abajo, cuyo extremo está un poco encorvado. Se coloca el matraz sobre una tela metálica á la lámpara, y sumerge el tubo aductor en una cápsula que contenga lejía de potasa hervida que dé la densidad de 1,27 y sobre la abertura de un tubo igualmente lleno de potasa hervida y de la disposicion que indica la *fig.* 4. La parte *a* mide próximamente 5 cc. Sobre la parte *b* se pega exteriormente y ántes de operar, una tira de papel, que lleva una escala que nos da á conocer en centímetros cúbicos el volúmen de esta porcion del tubo. Se podrá construir rápidamente esta escala haciendo llegar agua mediante una bureta de pinza, invertido el tubo y hasta que llegue á la parte calibrada: entónces se deja llegar hasta un número entero de centímetros cúbicos, se señala el nivel, se pone un nuevo centímetro cúbico y se señala y así sucesivamente. Estando así todo dispuesto

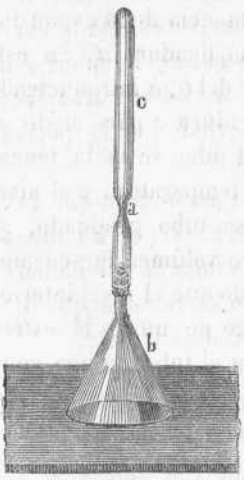

Fig. 5.ª

se calienta lentamente el matraz. El ácido carbónico es absorbido por la potasa y los otros gases se acumulan en la parte *a*. Poco á poco se lleva á la ebullicion, en la que se mantiene hasta que el volúmen del gas no aumente. Se separa el tubo aductor, y despues del enfriamiento se mide el volúmen del gas, teniendo en cuenta la temperatura y presion; se separa la parte *a* fundiendo el vidrio despues del enfriamiento, y se le conserva para los análisis ulteriores del laboratorio.—Si el gas expulsado en una operacion no es suficiente para llenar el tubo hasta las divisiones, es necesario conseguirlo por el suministrado por una nueva cantidad de agua tratada del mismo modo. Es conveniente llenar dos tubos. En este método hay una causa de error, en el concepto de que no se conoce exactamente el volúmen de agua que ha dado el gas, atendido á que calentando una parte de ella, pasa al tubo sin haber abandonado su gas; cierto es que se calienta fuertemente, más no es bastante esto para estar seguros de que ha perdido todo él; por otra parte no se conoce con exactitud la tension del vapor del agua, emitido por la solucion alcalina. Muchas veces esta incertidumbre es ménos perjudicial que la que nace de la aplicacion del método *a* para un agua muy cargada de ácido carbónico, porque entónces el volúmen del gas no absorbido por la potasa es tan pequeño que apénas si puede medirse.

11.—Si se quiere conocer exactamente la naturaleza del gas que se desprende libremente de la fuente, se le recoge en tubos de 50 á 60 cc. próximamente. Se les une á un tubo de caoutchouc y por medio de un tapon á un embudo, segun se ve en la *fig.* 5.ª En *a* se estrechará hasta que quede el grueso de una paja.

Si se quieren recoger grandes cantidades, en vez de tubo se emplea una botella de vidrio blanco, cuyo cuello se estrecha como se hace con el tubo. Despues de haber llenado los tubos ó botellas con el agua mineral, se les une al embudo y se introduce el aparato invertido en la fuente, ó sea con el embudo hácia abajo. Con el auxilio de un tubo estrecho que llegue hasta el fondo del tubo ó botella, se aspira el agua, de que previamente se habían llenado en contacto del aire, hasta estar seguros de que se han llenado de la misma, tal y como se halla en la fuente. Se invierte el aparato bajo del agua y se deja ascender el gas al embudo.

Si las burbujas se detuvieran en el cuello ó en la parte estrecha del tubo, sería suficiente para hacerlas ascender chocar suavemente los bordes del embudo contra un cuerpo sólido.

Se deja llegar suficiente cantidad de gas para llenar el pequeño tubo y cuello del embudo, se introduce una cápsula para taparle y se saca todo de la fuente y calienta ligeramente la parte estrechada del tubo ó de la botella para expulsar la humedad, y se cierra á la lámpara. Como el nivel del agua en el aparato está más bajo del nivel en la cápsula, la presion interior es menor que la atmósfera y no hay temor de que se infle al fundir el vidrio. Conveniente es disponer así muchos tubos ó botellas.

Si la disposicion de la fuente no permite operar de este modo, se emplea un embudo lastrado con un círculo de plomo al borde, el cual se sumerge en la fuente por medio de una cuerda y une el pico del mismo por medio de un tubo de caoutchouc á otro de estaño que tiene una llave, y este á su vez con otros pequeños de vidrio mediante el mismo enlace. Cuando despues de haber aspirado el aire se ha llenado el embudo hasta la llave del de estaño, se deja llegar el gas bajo de aquel, hasta que tenga una presion superior á la atmosférica. Entónces se abre la llave y deja pasar el gas á traves de los tubos de vidrio, hasta estar seguros de que se ha desalojado todo el aire atmosférico. Estos tubos tienen una capacidad de 40 á 50 cc. próximamente y cuyos extremos afilados están unidos por los de caoutchouc de modo que pueden llenarse dos ó tres á la vez. Cuando están llenos se les calienta ligeramente y se cierra el primer y último con caoutchouc, comprimiéndolos entre los dedos, ó ya con una pinza de tornillo, y por último, cuando la temperatura es bastante baja para que la presion interior sea algo menor que la exterior, se cierran á la lámpara uno despues del otro.

Con las aguas acidulas, la cantidad de ácido carbónico que se desprende en la fuente domina de tal modo sobre la de los otros gases, que es necesario llenar un gran número de tubos, para que despues de la absorcion por la potasa quede una cantidad de ellos (nitrógeno, gas de los pantanos, oxígeno) suficiente para poder practicar el análisis. En este caso prefiero determinar desde luégo en la fuente misma la proporcion entre los

gases absorbibles por la potasa y los que no lo son, y por otra parte no recoger más que los últimos, y reunirlos en los tubos cerrados para analizarlos despues.

Para conseguir el primer fin se llena de agua mineral una campana graduada de 20 á 30 mm. de diámetro y que pueda contener de 200 á 300 cc. Se tiene cuidado de reemplazar desde luégo la primera agua con que se llenó con otra que se hace llegar por aspiracion mediante un tubo de vidrio. Se invierte la campana, ya en el depósito de la fuente, ya en una cápsula llena del agua mineral. Se deja que la campana se llene *por completo* del gas: se la separa de la fuente con el auxilio de una cápsula llena del agua y se sustrae completamente esta última con una pipeta y reemplaza por lejía de potasa hervida, se agita un poco la campana para favorecer la absorcion. Despues se lee el volúmen del gas no absorbido, anotando la temperatura y presion. En ciertas fuentes, aun con grandes campanas, no se puede medir el residuo gaseoso sino cuando la parte superior del recipiente es estrechada convenientemente.

Para no recoger más que los gases no absorbibles me valgo siempre de un embudo al cual adapto un tubo de caoutchouc y otro aductor; cuando se juzga que el gas que llega del embudo está completamente exento de aire atmosférico, se sumerge el extremo del tubo aductor dentro de otro estrechado por su parte media, y arreglando convenientemente la pinza, no se deja llegar á él más que las burbujas de gas. Como son casi completamente absorbidas, es necesario largo tiempo para que el tubo se llene hasta cerca del estrechamiento, el cual se puede cerrar despues.

12.—Si la fuente contiene ácido sulfhídrico, se toma un gran matraz con su cuello ligeramente estrechado; se le llena del agua mineral y adapta al cuello un pedazo de un tubo ancho de caoutchouc, lavado con lejía de sosa y provisto de una pinza fuerte; al otro extremo se fija un embudo que se llena igualmente de agua; se invierte el todo debajo de la superficie del agua y recoge el gas. Cuando está lleno el matraz se le cierra con la pinza, invierte é introduce cantidad suficiente de solucion amoniacal y cloruro cúprico; se cierra de nuevo, se agita y deja reposar, y recogiendo el sulfuro de cobre sobre un filtro, se deduce de este la cantidad de

azufre, y por ella se calcula el ácido sulfhídrico. Restando del volúmen total de los gases absorbidos por la potasa hallada en 11 esta cantidad de sulfhídrico, la diferencia dará á conocer el volúmen de ácido carbónico.

13.—Para hallar el peso específico de las aguas minerales muy gaseosas, se emplean frascos de cuello muy afilado y de una capacidad de 200 á 400 cc. La boca se cierra por un tubo tan cilíndrico como sea posible de 50 mm. de largo y de 5 á 6 mm. de diámetro interior, y en el cual hay una escala en milímetros. El orificio bien redondeado puede cerrarse herméticamente con un tapon de caoutchouc. Para llenarle se sumerge bajo el nivel del agua. A causa de las dimensiones del cuello, el líquido penetra sin dificultad. Cuando el agua ha llegado próximamente á la mitad del cuello estrechado, se cierra la boca bajo el agua con el pulgar, se saca y se pone de seguida el tapon, que se introduce bien y se ata. En este estado se le puede transportar, siendo conveniente preparar dos. En el caso en que no se tengan estos frascos, se pueden tomar redomas de cuello estrecho ó botellas ordinarias que no necesitan llevar la escala en el cuello.

14.—Se observa todo cuanto la fuente pueda ofrecer de particular é interesante, así como, por ejemplo, cuánto da de agua y gas libre; si estas cantidades son constantes en las diversas estaciones, en los diversos niveles de arroyos y rios que puedan correr en las inmediaciones; si el de la fuente es constante; si en los tubos de conduccion ó depósito se forma cieno ó concrecion sólida (en este caso es necesario tomar cierta cantidad); á qué formacion geológica corresponde el terreno donde brota la fuente mineral; qué profundidad tiene; cuál es su accion terapéutica, etcétera.

B.—*Trabajos de laboratorio.*

I.—ANÁLISIS CUALITATIVA.

Queda indicado en la primera parte (1).

II.—ANÁLISIS CUANTITATIVA.

§ 2.

La marcha que hay que seguir es diferente, segun que existan ó no carbonatos alcalinos. Como la operacion es más sencilla con las aguas alcalinas, daremos á conocer el análisis de las que no lo son, porque diremos desde luégo todo lo que convenga á las primeras y supondremos que se tienen á la vez todas las sustancias que se encuentran en general en las aguas salinas.—Será necesario de seguida indicar en qué varía el método para las alcalinas y las sulfurosas.

Como la evaporacion de las grandes cantidades de agua necesarias para determinar las sustancias que están en débil proporcion exige mucho tiempo, es muy bueno proceder de seguida á esta operacion, al mismo tiempo que se emprenden otras investigaciones analíticas.

Se evapora, pues, poco á poco el contenido de los tres frascos grandes, próximamente 20 kilógramos de agua, en cápsula de platino ó de una buena porcelana (pero en este último caso es necesario no investigar ni dosificar la alúmina en esta porcion); se añade al agua bastante ácido clorhídrico á fin de que resulte el líquido con ligera reaccion ácida. Es necesario, en cuanto sea posible, practicar la evaporacion en un local apropiado, donde no éntre nadie, calentando con lámpara de alcohol ó con gas, ó bien en baño de arena: no creo necesario insistir sobre la necesidad de hacer esta operacion con grande esmero, y por consiguiente no debe confiarse á manos extrañas. Cuando el líquido empiece á

(1) Las aguas minerales conservadas por mucho tiempo en cántaros desprenden muchas veces olor á ácido sulfhídrico, miéntras que no lo exhalaban en la fuente. Esto es debido á que una parte de los sulfatos en contacto con el tapon húmedo ú otra materia orgánica, se transforman en sulfuros, de los que el ácido carbonico libre desprende el sulfhídrico.

estar suficientemante concentrado, se continúa la evaporacion al baño maría, ó de arena ligeramente calentado y hasta completa desecacion de la masa.

Antes de principiar el análisis propiamente dicho, se procede á la determinacion del peso específico.

a. Si el agua es poco gaseosa se pone en un frasco, y en otro agua destilada á la misma temperatura, de que se toma nota.—Despues se pesa un frasco esmerilado, de cabida de 100 gramos próximamente, primero vacío, luégo lleno de agua destilada y despues del agua mineral. Dividiendo el peso de esta última por el del agua pura, se obtiene la densidad buscada.—Si se tiene á disposicion un frasco un poco grande, con tapon esmerilado hueco, terminando por un tubo largo, al que se llama *picnómetro* ó frasco de densidades, será preferible servirse de él. Es necesario tener cuidado de que no haya burbujas de gas aparentes en las paredes.

b. Con las aguas fuertemente gaseosas no es aplicable este método, si de antemano no se las ha privado de una parte de su ácido carbónico. Pero se comprende que no se tendrá entónces la verdadera densidad del agua mineral, tal y como sale de la fuente, razon por lo que diversos analizadores no han llegado á resultados concordantes.—Con tales aguas se halla su peso específico por medio de los frascos descritos en el § 2, 15, que se habrán llenado segun dijimos.

Se coloca el frascrito en lugar donde la temperatura sea bien constante, sobre un soporte horizontal, y dentro de un frasco grande, lleno de agua destilada, cuya boca esté cerrada por un tapon atravesado por un termómetro sumergido en ella. A las doce horas se puede admitir que los dos líquidos estarán á la misma temperatura. Se anota la indicacion del termómetro y la division de la escala á que corresponde el nivel del agua mineral en su frasco; estas lecturas se hacen mejor con el auxilio de un anteojo horizontal móvil sobre un pié vertical y colocado á 2 ó 3 metros de los frascos.

Se pesa ahora el frasquito con su tapon de caoutchouc en una balanza muy sensible, se saca el tapon, no se le enjuga, se vacía el frasco, se le lava y llena de agua destilada un poco por bajo

del nivel á que llegaba el agua mineral; se seca bien el vidrio y deja algun tiempo al lado del frasco grande que contiene el termómetro, y luégo se lleva el nivel al que alcanzaba aquella. Seguros de que la temperatura permanece la misma, se pone el tapon y pesa. Restando el peso del frascrito vacío, seco y con tapon, de sus dos pesos cuando estaba lleno, se tendrán los datos numéricos para calcular la densidad.

Si no se tiene frasco con cuello de escala, pero sí frascos de los usados en las farmacias ó botellas ordinarias, se marcaría el nivel por medio de tres líneas fijas, trazadas sobre tiras de papel pegadas al cuello de los vasos, y se llenarían de agua destilada hasta el mismo nivel.

Para medir las cantidades de agua que se han de emplear en las operaciones que vamos á describir se las podrá pesar directamente ó medir en volúmen en los vasos de que nos hemos valido para averiguar la densidad. Sin embargo, prefiero emplear la balanza, porque en este caso se puede siempre tomar cantidades de agua en números enteros de gramos.

1.—*Dosificacion de la totalidad de elementos fijos.* Segun el grado de concentracion del agua mineral, se pesan de 200 á 1.000 gramos en un matraz, ó bien se toma el contenido de uno de los frascos, que se pesará lleno, se vaciará y pesará despues. Es necesario emplear este último medio si ha formado depósito, el cual se pondrá en la cápsula á beneficio de agua destilada. Se conduce la evaporacion con precaucion en una cápsula de platino pesada, añadiendo el agua de tiempo en tiempo y teniendo siempre cuidado en no calentar hasta la ebullicion. Si el agua fuese muy gaseosa, se tendrá cuidado de cubrirla con un vidrio de cristal de reloj. La evaporacion puede hacerse directamente á la lámpara y se termina al baño maría, se seca el residuo al baño de aire ó de aceite á 180°, hasta que su peso sea constante y se anota (1). Se llena de seguida la cápsula hasta la mi-

(1) La cantidad de cloruro de magnesio experimenta una ligera pérdida en esta operacion porque una parte es descompuesta por el vapor de agua en ácido clorhídrico que se desprende y en magnesia que queda. Este error es casi siempre muy pequeño y puede despreciarse, tanto más cuanto el peso total de elementos fijos no puede jamás ser igual á la suma

tad de agua destilada y se cubre con una de vidrio, y añade de cuando en cuando una gota de ácido sulfúrico diluido, hasta estar seguros de que hay lo suficiente para transformar todas las sales en sulfatos; se evapora á sequedad, se calcina y pesa. Con los residuos muy ricos en carbonato de cal, es mejor añadir desde luégo ácido clorhídrico hasta que no haya efervescencia; despues evaporar con ácido sulfúrico.

2.—*Dosificacion del ácido sulfúrico.*

Si el cloruro bárico da inmediatamente un enturbiamiento notable en el agua acidulada con clorhídrico, se añade este ácido á 900 gramos de agua, despues cloruro de bario y se deja en reposo por 24 horas y dosifica el sulfato de barita con todo esmero. Si en el ensayo no diera enturbamiento ligero, se reducen 1.000 á 2.000 gramos á la mitad, á la cuarta parte ó aun ménos de su volúmen, con adicion de ácido clorhídrico, y se termina como queda dicho.

3.—*Dosificacion simultánea del cloro, bromo y iodo.*

Se acidulan 100 á 1.000 gramos del agua con ácido nítrico y se precipita con nitrato de plata, y el precipitado se dosifica, despues de haberle lavado por decantacion calentando un poco, y calcinando.—Si hubiese poco cloro, sería necesario concentrar el agua ántes de añadir el ácido nítrico. Si por la evaporacion se formase precipitado, se separaría por filtracion y disuelve con el ácido nítrico ántes de añadir la solucion de plata.

4.—*Determinacion de la cantidad total de cal, magnesia, hierro, sílice y álcalis.*

Se pesa uno de los frascos (§ 2, 4) que se llenaron en la fuente con agua perfectamente límpida ó filtrada, se pone con precaucion, y sin perder una gota, un poco de ella en un vaso de precipitados, y tambien en el frasco como en el vaso, se añade ácido clorhídrico hasta que haya un ligero exceso. Se tapa el frasco con un vidrio

---

de los elementos hallados separadamente. Sin embargo, si quisiera evitarse este error en cuanto es posible, se podría, segun lo aconseja *Mohr*, evaporar el agua despues de haberla adicionado un peso conocido de carbonato de sosa calcinado, ó, siguiendo el método de *Tillmann*, con una cantidad conocida de sulfato de potasa. En este último caso se forma con el Mg Cl y 2 (KO,SO_3) la sal doble $KO,SO_3 + Mg\ SO_3$ y KCl.

de reloj y el vaso de precipitados con una lámina de vidrio, y se calientan los dos hasta que se haya expulsado el ácido carbónico. Se evapora á sequedad el contenido de ambos en cápsula de platino ó porcelana y de esta manera se separa la *sílice*. Hay que ensayar si es pura; para esto se la trata por ácido fluorhídrico y sulfúrico; si hubiese residuo podría ser de sulfato de barita y alguna vez de ácido titánico. En este último caso se disuelve cuando se le funde con el bisulfato de potasa y trata la masa por agua, pero en el primero no hay cambio alguno.

Se hace hervir la disolucion clorhídrica en un poco de ácido nítrico y se precipita con amoniaco el *óxido férrico* que pudiera existir, y un poco de alúmina. Si el precipitado tiene el color propio del hidrato férrico, contiene tambien todo el ácido fosfórico. Se le disuelve, y despues de algunas lociones sobre el filtro con un poco de ácido clorhídrico, se lava el filtro y precipita de nuevo la disolucion con el amoniaco, se filtra á traves del mismo filtro, lava, calcina al rojo y pesa el precipitado. Está formado de óxido férrico, alúmina, ácido fosfórico, si se hallan estas sustancias en el agua, y puede tener indicios de sílice. Se le disuelve en el ácido clorhídrico concentrado, y como contraprueba se dosifica el hierro por el protocloruro de estaño, ó bien se le funde con bisulfato de potasa, se disuelve en agua y reduce la disolucion por el zinc y dosifica el hierro por el permanganato potásico. En este y en el otro caso es necesario restar del precipitado del óxido férrico el de la sílice que queda, para añadirle á la sílice ya separada. Si se halla una diferencia entre el peróxido de hierro medido volumétricamente y el que dió la pesada, no es motivo para atribuirlo á la alúmina y al ácido fosfórico, porque estos cuerpos están en general en cantidades muy pequeñas en la de agua, relativamente corta, sobre que se ha operado.

En el líquido separado por filtracion del precipitado del hierro se dosifica la *cal* (y al mismo tiempo la estronciana que pudiera precipitarse con ella) y la *magnesia* con el oxalato amónico puro, exento de potasa ó de sosa. Será necesario por una doble precipitacion separar la cal de la magnesia, y se precipitará de seguida esta última despues de haber expulsado las sales amoniacales. Para precipitar la magnesia se emplea el fosfato amónico

puro (exento de potasa ó sosa) que se añade en ligero exceso.

Por último, cuando se haya precipitado el ácido fosfórico con el acetato de plomo (y el poco de ácido sulfúrico que pudiera contener aún), se determinan los *álcalis* al estado de cloruros. Despues de estar seguros de la pureza de estas últimas sales se dosifica la potasa por el cloruro platínico. Este método es aplicable en general, en tanto que la cantidad de manganeso es pequeña para no ejercer influencia sensible sobre la determinacion de la cal y de la magnesia, en las cuales el protóxido se precipita. En caso contrario, despues de la sílice y el hierro, es necesario precipitar el manganeso por el sulfhidrato amónico, ántes de proceder á la investigacion de la cal, etc.

Algunas veces se prefiere dosificar la cal y la magnesia en el líquido separado por filtracion del óxido de hierro é investigar los álcalis en una nueva cantidad de agua. En este caso se hace hervir 500 ó 1.000 gramos con lechada de cal pura en cápsula de plata, se concentra el líquido filtrado, se precipita la cal con el carbonato y un poco de oxalato amónico; se filtra y evapora á sequedad en una cápsula de platino y expulsan las sales amoniacales calentando moderadamente al rojo; se trata el residuo por el agua, se añade amoniaco y carbonato amónico, se deja depositar algun tiempo y separa por filtracion el precipitado que se forma siempre (resto de cal y magnesia), se evapora en cápsula de platino pesada y dosifica los álcalis al estado de cloruros. Si hay poco ácido sulfúrico en el agua, es suficiente añadir al fin un poco de sal amoniaco al líquido, que se evapora y que contiene los álcalis; pero si hubiese mucho de él, sería necesario al principio y ántes de tratar por la lechada de cal, añadir cloruro de bario en cantidad equivalente á la del ácido sulfúrico. Por otra parte es preciso no perder de vista, á propósito de los cloruros alcalinos, que no debe considerárseles puros y en estado de pesarse hasta que no den en el agua una disolucion clara y límpida y que no es precipitada ni por el amoniaco, ni su carbonato.

5.—*Dosificacion de la cal que queda disuelta en el agua despues de la ebullicion* (1).

(1) He abandonado y reemplazado por el método descrito más arriba,

Se tara ó pesa un matraz de cerca de 1.500 centímetros cúbicos de capacidad y se ponen en él 1.000 gramos de agua mineral; se calienta á ebullicion y se sostiene en este estado durante una hora, reemplazando de tiempo en tiempo el agua evaporada por otra destilada. Despues del completo enfriamiento se pesa el matraz con su contenido y resta el peso del mismo vacío, y se tendrá el peso del líquido hervido. Se filtra á traves de un filtro seco, sin lavar el precipitado, y pesa el líquido filtrado, y en él se dosifica la cal por una doble precipitacion por el oxalato amónico; se calcula la cantidad real de cal disuelta despues de la ebullicion en 1.000 gramos de agua mineral por medio de una proporcion.

El peso del líquido que se separó del precipitado por filtracion á traves de un filtro seco, da la cantidad de cal que se ha pesado; ¿cuánto dará el peso de todo el líquido pesado despues del enfriamiento (que contiene toda la cal disuelta en 1.000 gramos de agua mineral)?

Haciendo dos veces esta determinacion se obtienen resultados perfectamente concordantes. En cuanto al error que proviene de que el carbonato de cal es algo soluble en el agua, no se puede evitar. Se podría, es cierto, ensayar una correccion; pero no se-

---

aquel en el que se dosifica la cal precipitada por ebullicion y la que queda en disolucion, y que consiste en filtrar el agua hervida, lavar completamente el precipitado con agua y determinar la cal en el precipitado y en el líquido filtrado. Se reconoce fácilmente que la cantidad de cal hallada en la disolucion debe ser un poco mayor y la del precipitado algo menor, por la sencilla razon de que el poco cloruro amónico que hay casi siempre en las aguas salinas, es descompuesto en la ebullicion por el carbonato de cal, y que por otra parte, el carbonato de cal no es completamente insoluble en agua. La última causa de error será mayor aún si se lava el carbonato de cal precipitado. En estas condiciones no hay que inquietarse por la correccion que parece exigir el método descrito en el texto, porque el agua despues de la ebullicion contenga un poco de carbonato de cal en suspension; esto no tiene sobre el resultado más que una influencia sin valor y que estará en los límites de los errores que no se pueden evitar. En cuanto á investigar cuál es la parte de la magnesia unida al ácido carbónico y cuál está combinada con el ácido clorhídrico, sulfúrico, etc., haciendo hervir el agua y analizando el precipitado y el líquido filtrado, esto nada da exacto; es por otra parte perfectamente inútil, porque el cálculo del análisis lo indica suficientemente.

ría exacta, porque las aguas minerales contienen proporciones variables de diversas sales solubles que ejercen sobre el carbonato de cal una influencia que sería difícil apreciar.

6.—*Dosificacion de la totalidad del ácido carbónico.*

Se utilizan para esto las redomas ó frascos (§ 2, 7) que se llenaron en la fuente. Despues de haberlas pesado, y si no ha transcurrido mucho tiempo entre el momento en que se llenaron y en el que se hace el análisis, se calientan algun rato al baño maría; pero si no se opera muy pronto despues del trabajo en la fuente, es inútil calentarlas. Se filtra el líquido claro (1), del que se deja una porcion pequeña, á traves de un filtro con dobleces y sin remover el precipitado: sin lavarle se pone el pequeño filtro en el matraz en que se encuentra el precipitado y el resto del líquido y se dosifica el ácido carbónico, produciendo el desprendimiento del mismo en uno de los aparatos apropiados como el de *Geissler* ó *Mohr*, ó bien el del autor. Para las aguas minerales muy ricas en ácido carbónico aconsejo, si hay que hacer muchas determinaciones, recogerle en el aparato á potasa de *Geissler*, á continuacion del que se adapta un tubo con cal sodada. Así se evita, cambiando la lejía de potasa cada dos análisis, renovar la cal sodada, y se alcanzan resultados que nada dejan que desear. Despues de haber medido el volúmen del agua que ha dado el precipitado de cal, se multiplica el número de centímetros cúbicos por la densidad, y se tendrá en gramos el agua que contiene el ácido carbónico hallado.

Si se quiere dosificar el ácido carbónico de las aguas minerales conservadas en cántaros ó botellas, se tendrá evidentemente una pérdida inevitable en el momento que se quite el tapon, si el agua está muy saturada. En este caso es necesario dosificar desde luégo el ácido carbónico que se desprende cuando desciende la presion á una atmósfera; de seguida el que queda disuelto en el agua. Entre los diferentes medios que se han propuesto para romper los tapones sin perder el gas, el más sencillo es el de *Rochleder* (2). El rompe-tapones está provisto de una aber-

(1) Este líquido debe ser fuertemente alcalino y no enturbiarse por la adicion de un soluto de cloruro cálcico.

(2) *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, V, 20.

tura lateral y en su extremo está herméticamente cerrado por un tapon, al que atraviesa un tubo pequeño. Cuando se introduce el rompe-tapones desprende un pedazo de corcho que tapa la abertura inferior y el aire no puede penetrar de fuera ni salir del frasco. El tubo pequeño del aparato se enlaza por medio de otro pequeño de caoutchouc á los aparatos que sirven para desecar y recoger el ácido carbónico; el tubo de caoutchouc está provisto de una pinza. Despues se hace penetrar el atraviesa-tapones haciéndole girar sobre sí mismo. Cuando el orificio lateral se halla en el cuello por debajo del tapon, empieza el desprendimiento del gas, que se regulariza con la pinza. Luégo que no sale más gas, se hace pasar por aspiracion á la botella ó cántaro una corriente de aire privado de ácido carbónico. El aumento de peso de los tubos de absorcion da la cantidad de ácido carbónico desprendido por la disminucion de presion. Despues se saca el agua con un sifon y determina el ácido carbónico segun queda indicado.

7.—*Dosificacion de la litina, barita, estronciana, alúmina, protóxido de manganeso, de hierro (dosificacion de contraprueba) y del ácido fosfórico.*

Para dosificar estos elementos se emplea el contenido pesado de tres grandes frascos y que se han evaporado de antemano al principio despues de haber acidulado con ácido clorhídrico. Despues de la evaporacion á sequedad y desecacion completa de la masa se trata el residuo por ácido clorhídrico y agua para separar el ácido silícico, etc. (precipitado I); se hierve la solucion con ácido nítrico y añade amoniaco; se filtra, se lava un poco y disuelve el precipitado que hay sobre el filtro en clorhídrico; se precipita una vez más por el amoniaco y se hierve hasta expulsar el exceso de amoniaco; se separa por filtracion el precipitado II que contiene el peróxido de hierro, etc. Reunidos los líquidos filtrados en un matraz que se llena casi por completo y que pueda cerrarse bien, se añade sulfhidrato amónico, y deja en reposo por 24 horas á lo ménos á un calor suave; se separa por filtracion el precipitado III, que está formado en gran parte por sulfuro de manganeso y que se lavará con agua adicionada de sulfhidrato amónico.

Los líquidos nuevos se precipitan por el carbonato amónico

con adicion de amoniaco; se deja reposar veinticuatro horas y se separa el nuevo precipitado, formado en gran parte por carbonato de cal, que se lavará en agua amoniacal.

Se evaporan á sequedad los líquidos obtenidos de esta última precipitacion en cápsula de porcelana, y se pone por porciones el residuo en otra de platino para expulsar las sales amoniacales calentando al rojo; se disuelve en agua el residuo previamente humedecido con ácido clorhídrico, y se hierve despues de haber añadido una lechada de cal pura hasta fuerte reaccion alcalina. Se separa por filtracion el precipitado V, formado por magnesia, con el exceso de cal hidratada, y se lava; se precipita el líquido filtrado por el carbonato amónico despues de la adicion de un poco de amoniaco, y habiendo dejado depositar algun tiempo, se recoge sobre un filtro el precipitado VI, que se lavará con agua amoniacal. Se evapora el líquido filtrado á sequedad, se calienta aún ligeramente al rojo el residuo para eliminar las sales amoniacales y se humedece con ácido clorhídrico (1) y trata por una mezcla de alcohol absoluto y éter; se evapora despues de filtrado y trata el residuo por agua, y se ensaya despues de haber concentrado la disolucion, si queda perfectamente límpida despues de añadirla amoniaco y carbonato amónico. Si así no sucede, es necesario, emprendiendo de nuevo las operaciones precedentes, extraer los restos de magnesia y cal que hubiesen quedado. Por último, se evapora de nuevo á sequedad, se trata el residuo por agua, despues de haberle humedecido con ácido clorhídrico, y dosifica la *litina* al estado de fosfato.

Vamos á indicar ahora los tratamientos ulteriores de los precipitados I, II, III, IV, V y VI.

Precipitado I. Está formado en gran parte por sílice; puede contener tambien sulfato de barita y estronciana. Se le trata en cápsula de platino por ácido fluorhídrico y sulfúrico, se evapora á sequedad y se repite esta operacion si es necesario. Si queda residuo se le funde con un poco de carbonato de sosa, se trata por agua, filtra, lava y disuelve en ácido clorhídrico y precipita por ácido sulfúrico. Cuando se ha depositado el precipitado,

(1) El cloruro de litio resulta básico cuando se le calienta al rojo débil.

se le separa por medio de un pequeño filtro de la disolucion *a*, y se le lava. Se cierra el tubo del embudo y se llena con una disolucion de carbonato de amoniaco y abandona por 24 horas; se destapa el embudo, se lava el residuo desde luégo con agua y despues con un poco de ácido clorhídrico (disolucion *b*), y por último con agua, y se pesa el sulfato de *barita*, que ahora es puro; se tratan las disoluciones *a* y *b* reunidas por carbonato amónico y amoniaco y déjase aposar por algun tiempo; se separa por filtracion el precipitado que se haya podido formar (y que puede contener carbonato de estronciana) y se le reune al precipitado IV.

Precipitado II. Está formado en gran parte por óxido de hierro; además contiene la alúmina, y si hay óxido de hierro, todo el ácido fosfórico. Se le disuelve en el ácido clorhídrico y añade á la disolucion ácido tartárico y despues amoniaco. Cuando se está seguro de que no se deposita más precipitado de la disolucion, se precipita el hierro por el sulfhidrato amónico, operando en un pequeño matraz cerrado y casi lleno: se deja en reposo hasta que el líquido aparezca de un hermoso amarillo, filtra y lava con agua adicionada de sulfhidrato amónico y dosifica el *hierro*, calentándose al rojo en una corriente de hidrógeno. Se evapora á sequedad el líquido filtrado, al que se ha adicionado un poco de carbonato de sosa pura y nitro; despues se calienta el residuo al rojo hasta que aparezca completamente blanco. Se añade de seguida agua y ácido clorhídrico hasta que se disuelva todo, y precipita el líquido claro por el amoniaco; si se forma precipitado (alúmina hidratada ó fosfato de alúmina ó una mezcla de los dos), se le separa por filtracion y se pesa. Al líquido filtrado se le añade un poco de sulfato de magnesia; si se forma por este un nuevo precipitado de *fosfato* amónico magnesiano, se podrá en el cálculo mirar el precipitado de alúmina como *fosfato aluminico* (PhO_5, Al_2O_3) y se dosifica, pero si no se formase, es necesario sin precipitar dosificar el ácido fosfórico.—Insisto aquí sobre esta observacion: que la alúmina hallada no puede considerarse como propia del agua en tanto que la evaporacion no haya sido hecha en cápsula de platino ó de plata.

Precipitado III. En gran parte está formado de sulfato de

manganeso. Puede contener vestigios de sulfuros de níquel, cobalto, zinc y tambien un poco de carbonato de cal, etc. Se le trata por ácido acético medianamente concentrado, y calienta el líquido filtrado para expulsar el ácido carbónico que puede existir; se precipita despues de haber añadido amoniaco por el sulfhidrato amónico y se deja en reposo por 24 horas, y dosifica el *manganeso* al estado de sulfuro. Si queda una parte insoluble en el ácido acético, se ensaya para ver si contiene los metales citados. Se añade carbonato amónico al líquido que se separó del sulfuro de manganeso puro y se trata el precipitado, si se forma como el precipitado IV.

Precipitados IV. V y VI. El precipitado IV está formado principalmente de carbonato de cal. Si se le añade á los precipitados V y VI, así como á la pequeña cantidad de carbonatos alcalino-térreos que se hubiesen obtenido en el tratamiento de los precipitados II y III antedichos, contendrán estos toda la estronciana y barita que había pasado al principio en la disolucion clorhídrica. Se calienta al rojo, si es necesario, por pequeñas porciones el precipitado seco; la operacion se practica en vasija de platino y se eleva la temperatura hasta donde se pueda por medio del soplete de gas, se transforma así el carbonato de barita, en barita; el de estronciana, en estronciana, y una parte del de cal, en cal *(Engelbach)* (1). Se hace hervir en muchas veces (cinco ó seis) el producto de la calcinacion con agua que se renueva, pero que se pone cada vez sobre un filtro; la disolucion con ácido clorhídrico se evapora á sequedad y somete al análisis espectral una porcion del residuo, que se tendrá el cuidado de volver á incorporar á la masa. Si no hay más que *estronciana* y cal, se precipita con el carbonato amónico y transforman los carbonatos en nitratos, separándolos despues; de igual modo se separaría la barita por el procedimiento conveniente.

8.—*Dosificacion del iodo, bromo; investigacion de los elementos que sólo se hallan en pequeñísima cantidad.*

Para dosificar el iodo y bromo, es lo mejor emplear el contenido de la dama-juana. Si el agua contiene carbonato de sosa,

(1) *Zeitschrift f. analyt Chem.*, 1.—474.

se la evapora tal cual está hasta casi sequedad en cápsula ó marmita de hierro apropiada, bien pulimentada y á buen fuego. Si no contuviera dicho carbonato, se le añade hasta reaccion alcalina (1). Es necesario, téngase bien entendido, que el carbonato sea bien puro. Con el auxilio de una espátula de hierro se extrae la masa bien seca, en tanto sea posible, se trata el residuo por agua y se evapora la solucion en una cápsula de porcelana. Se trituran los residuos mezclados y se les calienta en varias veces con alcohol á 97 por 100, hasta estar seguros de haber disuelto todo el bromuro y ioduro alcalino. El líquido alcohólico separado por filtracion del residuo *a* se destila á sequedad en baño maría en un matraz pequeño despues de la adicion de dos gotas de lejía de potasa pura; se hierve la masa muchas veces con alcohol absoluto puro, se destila de nuevo á sequedad el líquido separado del residuo *b* y adiciona una gota de lejía de potasa pura, y para destruir las materias orgánicas se calienta ligeramente el residuo en una retorta (2). Se trata ahora por agua, filtra y en el caso de no estar seguros de la presencia del iodo, se trata la disolucion por el sulfuro de carbono ó cloroformo ó tratando por el hiponítrico, lo que nos permitiría no sólo conocer el *iodo*, sino dosificarle y separarle; despues el *bromo* se puede dosificar igualmente.

Como pudiera ocurrir que hubiesen pasado en la solucion alcohólica pequeñas cantidades de sustancias que hubiere que investigar en el residuo de la evaporacion del agua, despues de la precipitacion del bromo se elimina del líquido filtrado el exceso de plata por medio del ácido clorhídrico; se evapora á sequedad la solucion despues de haberla hecho alcalina con carbonato de sosa; se mezcla completamente bien este pequeño residuo ménos voluminoso, con el más considerable *a* y *b*, y se emplea esta masa salina para dosificar los cuerpos que no se han de hallar

---

(1) La adicion del carbonato de sosa tiene por objeto impedir la volatilizacion del ácido iodhídrico y bromhídrico que proviniesen de la descomposicion de los bromuros y ioduros de magnesio.

(2) Si se calienta fuertemente este residuo, podría haber pérdidas notables de iodo á causa de la accion descomponente de los cloruros metálicos sobre el ioduro metálico. *Ubaldini* (*Compt. rend.* XLIX, 306.)

sino en proporcion mínima (cesio, rubidio, talio, otros óxidos metálicos; ácido bórico, fluor, etc.), tanto más si el análisis cualitativo nos ha indicado que se encuentran en el agua en cantidad apreciable. Se podrá obtener una determinacion exacta del cesio, rubidio y talio no empleando más que la cantidad de agua contenida en la bombona. El talio se precipita al estado de sal doble de platino con los cloruros dobles de platino y cesio, de rubidio y potasio. Despues de haber hervido muchas veces (seis ú ocho) en pequeñas cantidades de agua los precipitados de platino obtenidos en polvo fino en el líquido concentrado, es necesario buscar el talio, así como el cesio y el rubidio, en el residuo despues de reducido al rojo por una corriente de hidrógeno (1).

9.—*Dosificacion del amoniaco.*

Opero en general de la manera siguiente:

Evaporo con el mayor cuidado en retorta tubulada cerca de 2.000 gramos de agua adicionada de una pequeña cantidad medida de ácido clorhídrico diluido; conduzco la operacion de manera que resulte como residuo un pequeño volúmen. Por medio de un tubo terminado en embudo, pongo un volúmen conocido de lejía de sosa recientemente preparada, y despues de haber elevado el cuello de la retorta, hago hervir hasta que se haya evaporado completamente el líquido. Se conducen los vapores á un refrigerante de Liebig y se recibe el líquido condensado en un recipiente tubulado que contenga una poca de agua acidulada con una pequeña cantidad conocida de ácido clorhídrico y cuya tubuladura comunica con un tubo en U que contiene un poco de agua. Se transforma en cloruro doble de platino y amoniaco con una cantidad conocida de la sal de platino la sal amoniacal que se halla en el líquido del recipiente. Terminada esta operacion, se hace una contraprueba con las mismas cantidades de ácido clorhídrico, cloruro de platino y alcohol. Restando la poca sal do-

(1) Así es como *R. Bottger* halló el talio en la masa salina producto de la evaporacion de las aguas minerales de Nauheimer. Si se precipita en suficiente cantidad de cloruro de platino el extracto obtenido con alcohol á 80 por 100, se obtiene cloruro doble de potasio y platino conteniendo el cesio y rubidio, miéntras que el extracto acuoso de la sal, tratada de igual modo, suministra cloruro de platino y potasio que contiene el talio.

ble que se halla, del peso obtenido precedentemente, se tendrá con grande exactitud el que corresponde al amoniaco del agua.

Puede emplearse tambien el procedimiento de *Boussingault* (1), que da igualmente excelentes resultados.

En mi aparato destilatorio se calienta una gran cantidad (cerca de 10 litros) del agua, que se reducen próximamente á 2/5 (en las aguas salinas es preciso añadir un poco de lejía de sosa ó lechada de cal si se quiere estar seguros de que todo el amoniaco pasa por la destilacion). Se pone el líquido destilado en un matraz de vidrio, unido á un refrigerante de *Liebig*, y se destila 1/5. Para dosificar el amoniaco se añade 5 ó 10 cc. de ácido sulfúrico muy diluido y se mide el exceso con una lejía de sosa, de la que 5 cc. neutralicen 1 cc. de ácido sulfúrico. Se destila de seguida un 1/5 que se trata de igual modo. En general la primera porcion contiene todo el amoniaco.

10.—*Dosificacion del ácido nítrico.*

Se evapora una gran cantidad de agua despues de haberla adicionado un exceso de carbonato de sosa puro; se separa por filtracion el precipitado que se forma y lava; se evapora á sequedad la disolucion, mezcla íntimamente el residuo y pesa; en una parte se dosifica el ácido nítrico, mediante la oxidacion del óxido ferroso, ó transformándole en amoniaco; en presencia de materias orgánicas es preferible el segundo método al primero.

11.—*Investigacion y dosificacion del ácido crénico y apocrénico.*

Se hierve durante una hora próximamente con legía de potasa una gran parte del precipitado que se formó durante la evaporacion del agua; se filtra el líquido y acidula despues de filtrado con ácido acético, se añade amoniaco; se separa por filtracion el precipitado de sílice y alúmina que se formó en general; á las 12 horas se añade de nuevo ácido acético hasta reaccion ácida, y despues acetato neutro de cobre. Si se forma precipitado pardo es de apocrenato de cobre (que segun *Mulder* retiene proporciones variables de amoniaco y contiene 42,8 por 100 de óxido de cobre despues de desecarle á 140°). Se adiciona carbonato amónico al

(1) *Compte rendu.* XXXVI, 814

líquido separado por filtracion hasta que el color verde se vuelva azul, y calienta. Si se forma precipitado verde azulado es de crenato de cobre, que desecado próximamente á 140°, contiene, segun *Mulder*, 74,12 por 100 de óxido de cobre (1).

12.—*Investigacion y dosificacion de otras materias orgánicas no volátiles.*

Casi todas las aguas minerales contienen estas sustancias, siquiera sólo den indicios. Estos compuestos son muy diversos; algunos son de la naturaleza de las resinas; el alcohol los sustrae del residuo de la evaporacion del agua y se separan de seguida cuando se destila el extracto alcohólico con adicion de agua. Si existiesen, se podrá hacer su dosificacion aproximada, segun se hace con el iodo y bromo y hemos indicado (§ 2, 8). (2) Otras materias orgánicas no se disuelven en alcohol, pero sí lo verifican en el agua cuando se hierve el residuo del agua mineral. Si se quiere determinar su peso, y como no se conoce su naturaleza, se las designa con el nombre de materias extractivas, se evapora á sequedad con carbonato de sosa el extracto acuoso del residuo de la evaporacion del agua mineral apurado por el alcohol; se hierve el residuo en agua, filtra y evapora la disolucion y deseca completamente (á 140°) hasta que no haya disminucion de peso. En seguida se calienta ligeramente al rojo hasta que la coloracion negra que desde luégo se produzca haya desaparecido. La diferencia de pesos entre el residuo desecado y el residuo calcinado da, con poca exactitud las más veces, la cantidad de materia extractiva.

En ocasiones, despues del tratamiento por el alcohol y agua, queda aún un poco de materia orgánica: si se quiere valuar la cantidad por la diferencia entre el peso del residuo despues de la desecacion y calcinacion, se obtendría resultado erróneo, porque, por solo citar una causa de inexactitud, diremos que el carbonato de magnesia pierde su ácido carbónico.

(1) Véase el trabajo de *Mulder* sobre los ácidos crénico y apocrénico. (*Jour. f. pract. Chem.* XXXII, 321.)

(2) Estas investigaciones no tienen valor, entiéndase bien, en tanto que el alcohol empleado no sea perfectamente puro, y si no habido posibilidad de evitar que el agua haya tomado algunos elementos orgánicos de los tapones ó tubos de caoutchouc.

15.—*Investigacion y determinacion de los ácidos orgánicos volátiles.*

Scherer (1) en sus análisis de las fuentes minerales de Bruckenau, en Baviera, ha encontrado en las mismas ácidos butírico, acético y fórmico, que hasta entónces no se habían jamás observado en las aguas minerales. Más tarde yo he hallado los mismos ácidos en muy pequeña cantidad, es cierto, en las aguas sulfurosas de Weilbach. Para investigar estos ácidos es necesario que el agua empleada sea reciente; de otro modo podrían proceder de una descomposicion ulterior. Hé aquí cómo opera *Scherer*.

Se evapora una gran cantidad de agua mineral á la que se añade carbonato de sosa hasta reaccion alcalina en el caso de que no contenga bicarbonato alcalino; se separa el líquido del precipitado por filtracion. Se acidulan con precaucion las aguas madres con ácido sulfúrico y se precipita el cloro con sulfato de plata, teniendo cuidado que haya más bien un exceso de cloro que de plata. Se destila el líquido filtrado hasta tanto que deje de tener reaccion ácida el líquido que destile; se satura este con agua de barita, hierve, concentra, filtra y evapora á sequedad en una cápsula tarada; se secan á 100°, y pesan todas las sales de barita reunidas. Se trata el residuo por alcohol caliente; el formiato de barita queda sin disolver; despues de haberse desecado y pesado, se ensaya con la disolucion de plata y el bicloruro de mercurio (2). Se evapora á suave calor la disolucion alcohólica de las otras sales de barita, se trata la mayor parte del residuo con mucha agua y precipita con precaucion la barita con el sulfato de plata. Se deja evaporar en la estufa el líquido separado por filtracion. Cuando se ha depositado cantidad suficiente de sal de plata, se la separa del líquido y deseca sobre ácido sulfúrico y se emplea en la determinacion del equivalente del ácido; despues se deja evaporar el resto de la disolucion de plata á sequedad, prensa entre papeles de filtro, seca sobre ácido sulfúrico y analiza.

(1) *Ann. d. Chem. u Pharm.* XCIX, 257.

(2) Recordaré que el formiato de barita puede estar algunas veces mezclado con nitrato de la misma base.

Por otra parte y como contraprueba, se determina en el ácido sulfúrico la cantidad total de barita en otra porcion de las sales de barita disueltas en el alcohol. Al mismo tiempo en esta operacion se reconoce el olor particular de los ácidos volátiles (propiónico, butírico, etc.): algunas veces pueden verse con el microscopio las gotitas oleosas, cuando el líquido está concentrado y se deja en reposo.

14.—*Investigacion de los gases de la fuente.*

§. 3.

Por fin, si se quieren analizar los gases que se recogieron en la fuente y contenidos en los tubos, sean los que se desalojaron del agua por ebullicion (II., *a* ó *b*), ó los que naturalmente se desprendieron de ella (II. 11), se llena de mercurio un tubo graduado, despues de haberle humedecido con una gota de agua; se sumerge en mercurio el tubo que contiene el gas, se rompe la punta, é inclinándole convenientemente, se le hace ascender al tubo graduado. Despues de haber medido exactamente el volúmen, teniendo en cuenta la temperatura y presion, se hace llegar á él, con el auxilio de un hilo de platino, una bolita humedecida de hidrato de potasa (1), que á más del agua de hidratacion contiene la de cristalizacion, teniendo cuidado de que el otro extremo del platino no salga del mercurio, sin lo que, como no es mojado por el metal líquido, habría difusion y el aire exterior ineludiblemente penetraría en la probeta. Cuando no disminuye el volúmen, se reemplaza la bola húmeda por otra, y por último, cuando no hay absorcion, se reemplaza por otra de potasa seca que no se saca hasta despues de una hora, y luégo se lee la escala. El gas absorbido es ácido carbónico y sulfhídrico, si acaso este se encuentra en la mezcla (ya se ha determinado la cantidad, pero tambien se podría determinar aquí, si fuese necesario, dosificando el sulfuro de potasio de la bola de potasa).

El residuo gaseoso no está formado en general más que por

---

(1) Para preparar estas bolas se pone en un molde de balas de 6 mm. de diámetro interior y en el centro del que se coloca el hilo de platino, con el hidrato *potásico* cristalizado y fundido.

oxígeno, nitrógeno, y puede ser analizado como el aire atmosférico. Si se sospecha que hay gas de los pantanos, es necesario desde luégo eliminar el oxígeno.

Esto se consigue mejor mediante una bola de papel, impregnada de una disolucion alcalina de pirogallato de potasa, fija al extremo de un hilo de platino y que se reemplazará si es necesario por otra segunda pasado un tiempo prudencial. Despues de esta operacion se deseca el gas con una bola de potasa (*Bunsen*). Para reconocer la composicion del residuo formado del nitrógeno sólo ó de éste y gas de los pantanos se le hace pasar á un endiómetro; se añade—para impedir la formacion del ácido nítrico—8 á 12 volúmenes de aire y 2 de oxígeno y se ensaya que detone la mezcla. Si esto no corresponde, se introduce suficiente cantidad de gas de la pila para hacer posible la combustion y absorbe de nuevo el ácido carbónico formado, se deduce el gas de los pantanos consumido y por diferencia el nitrógeno: no diré más sobre los detalles de esta operacion, que se encuentra tratada con extension en el *Método gasométrico de Bunsen*, excelente obra que deben poseer cuantos se dediquen al análisis de gases.

Para reconocer si el gas que queda despues de la absorcion del ácido carbónico y del oxígeno es acaso carburo de hidrógeno, y en este caso para dosificarle, empleo con éxito el procedimiento siguiente: se introduce una de las ramas de un tubo en U estrecho en una campana colocada sobre el agua que contenga el residuo gaseoso, la otra rama se une á un tubo de caoutchouc cerrado por una pinza.

Se monta de seguida un aparato compuesto de las partes siguientes:

Un pequeño tubo en U que contenga un poco de lejía de potasa se termina por otro pequeño doblado en ángulo recto, cerrado por uno de sus extremos por otro de caoutchouc y una pinza de tornillo. La otra rama está enlazada con otro segundo tubo pequeño en U lleno de cal sodada, al cual se hace seguir de otro de vidrio poco fusible de 2 decímetros de longitud y que contiene, hácia su mitad próximamente, 8 centímetros, una columna algo densa de torneaduras de cobre que se han oxidado fuertemente calentando al rojo en corriente de oxígeno. Al final hay un tubo

en U un poco mayor, el cual contiene un poco de agua de barita; despues sigue otro tubo con potasa, y al fin un aspirador. Despues de estar seguros, abriendo la llave de este último, de que el aparato cierra bien, se calientan al rojo las torneaduras de cobre con lámparas de gas, se afloja la pinza de tornillo con precaucion y se hace pasar durante cinco minutos una corriente de aire lento á traves del aparato. El agua de barita no debe enturbiarse; si se enturbiara, se renueva despues de este primer ensayo y se principiará otro segundo; si queda límpida, se enlazan con un tubo pequeño de vidrio los dos de caoutchouc cerrados con las pinzas. Se abre luégo un poco el tubo que comunica con el interior de la probeta para que el gas llegue lentamente; hay en general tan pequeña cantidad, que queda en el primer tubo en U. Cuando ha sido completamente aspirado, se deja penetrar un poco de agua y no se cierra la pinza sino cuando el líquido ha llegado al pequeño tubo de enlace. Se cierra en este momento la segunda pinza, se separa el que está delante con la otra, y abriendo de seguida el aparato, se hace pasar una corriente muy lenta de aire por el cobre oxidado y calentado al rojo. El aire arrastra el gas que ha penetrado en los tubos, y si este contiene carburo de hidrógeno, el agua de barita se enturbia, y si la cantidad de carbonato de barita formado es suficiente para ser apreciada, se puede deducir de ella la proporcion del gas de los pantanos.

Modificaciones al método precedente, exigidas por la presencia de un carbonato alcalino fijo.

§ 4.

I. En un agua mineral que contenga un carbonato alcalino no pueden existir sales de cal ó magnesia disueltas por sí mismas; toda la cal y la magnesia que se hallen deben considerarse disueltas al estado de carbonatos á expensas del ácido carbónico, si es que toda la magnesia no ha sido precipitada por la ebullicion del agua. No habrá necesidad en este caso más que ocuparse de la dosificacion de la cal que queda disuelta despues de la ebullicion. Por lo demás puede hacerse el análisis segun el § 2. Para la determinacion particular de los álcalis (pág. 44)

se acidulará siempre el agua desde luégo y se expulsará el ácido carbónico por el calor, ántes de hacerla hervir con lechada de cal (despues de la adicion de una cantidad de cloruro de bario correspondiente á la del ácido sulfúrico).

II. Si el agua está tan poco cargada que para dosificar el cloro y el ácido sulfúrico fuese necesario evaporar fuertemente, recomiendo el procedimiento siguiente:

1.—*Dosificacion del cloro, protóxido de hierro (protóxido de manganeso), de la cal y magnesia.*

Se reduce al quinto en cápsula de porcelana el agua de muchos frascos pesados (cerca de 5.000 gramos). Se lava y evapora tambien el agua de locion; importa poco se desprenda ó no completamente el depósito ferruginoso que pudiera haber en el fondo de los frascos. Se filtra el agua concentrada por un filtro bien lavado con agua y un poco de ácido nítrico, y se lava lo mejor posible el precipitado con agua hirviendo.

a. Se acidula el *líquido filtrado* con ácido nítrico y precipita con nitrato de plata, y se pesa como de costumbre el cloruro de plata que se forme. Se elimina del líquido filtrado el exceso de plata con el ácido clorhídrico, se evapora y precipitan los vestigios de cal y las pequeñas cantidades de magnesia, que no faltan nunca, por el oxalato amónico y el fosfato de sosa (los precipitados se unirán á las masas principales para ser calcinados y pesados).

b. Se reune el *precipitado* al residuo que está en el fondo de los frascos, se disuelve en ácido clorhídrico y se opera con la solucion segun el método dado en el § 2, 4.

2.—*Dosificacion de la sílice, ácido sulfúrico y álcalis.*

Se evapora en cápsula de porcelana el contenido de algunos frascos pesados y se les lava con ácido clorhídrico para disolver el peróxido de hierro, etc., que se hubiese depositado, y añade esta disolucion al líquido evaporado. Se pone en cápsula de platino el líquido ácido que se obtiene ahora, y termina la evaporacion á sequedad al baño maría; se humedece con ácido clorhídrico y vuelve á evaporar á sequedad; se humedece de nuevo con dicho ácido, añade agua, calienta y separa la *sílice* por filtracion.

Se precipita el líquido filtrado con cloruro de bario, que se

evitará poner en grande exceso, y separa el *sulfato* de barita por filtracion.

Se evapora casi á sequedad el líquido filtrado, se trata el residuo por el agua y añade con precaucion lechada de cal *pura* hasta que tenga fuerte reaccion alcalina. Se calienta, filtra y precipita con el amoniaco; filtra y evapora á sequedad en cápsula de platino; se calienta ligeramente al rojo para expulsar las sales amoniacales, se trata por un poco de agua y precipita aún por el amoniaco y carbonato amónico; filtra, evapora y pesan, por último, los cloruros alcalinos puros y se separa la potasa de la sosa mediante la formacion de los cloruros dobles de platino y recurriendo á la solubilidad de este en un líquido alcohólico-etéreo.

Cuando la operacion se ha dirigido bien, se puede hallar indirectamente con mucha exactitud por el cálculo los carbonatos alcalinos. Añadiré aún algunas palabras relativas á la dosificacion directa.

a. Se hace hervir por bastante tiempo 300 á 400 gramos de agua, se filtra y lava el precipitado con agua caliente. Se mezclan el líquido y las aguas de locion y divide el todo en dos porciones iguales, y en la una se dosifica el cloro por el procedimiento ordinario, despues de la adicion de ácido nítrico. Se añade á la otra mitad ácido clorhídrico hasta reacion ácida bien marcada, y evapora y calienta el residuo al rojo débil; se trata por agua, filtra y en este líquido se dosifica aún el cloro. Es evidente que en el segundo caso se tendrá más cloro que en el primero, y que cada equivalente de cloro además corresponde á otro de ácido carbónico unido á un álcali. Muchas veces se tiene así un poco más que el necesario, porque hay siempre en el primer líquido filtrado un poco de carbonato de magnesia y vestigios de carbonato del cal. Si se quiere hacer la correccion, es necesario determinar la pequeña cantidad de tierras alcalinas que se hallan al estado de cloruros en el líquido precipitado por la sal de plata, calcular la cantidad equivalente de cloro y restarla de la diferencia hallada más arriba. No se puede transformar el carbonato de sosa en cloruro evaporando la disolucion con el cloruro amónico, porque un exceso de sal amoniaco podría descomponer los sulfatos alcalinos, si los hubiera, y se tendría entónces más

cloro que el que correspondería á los carbonatos alcalinos solos.

b. Se empieza operando como en *a*, pero se toma de preferencia una cantidad de agua dos veces más considerable. Se fracciona tambien en dos partes iguales ó en otra proporcion conocida, y el líquido filtrado se reune á las aguas de locion. Se concentra fuertemente una de las porciones, y dosifica volumétricamente el carbonato alcalino (con vestigios de cal y la pequeña cantidad de magnesia): la otra porcion se emplea para hallar los indicios de cal y magnesia, con el fin de corregir el resultado precedente, porque en la determinacion por los líquidos titulados, el carbonato de cal y el de magnesia accionan sobre los ácidos como una cantidad equivalente de carbonato de sosa.

Observaciones sobre el análisis de las aguas sulfurosas.

§ 5.

Hemos ya dicho más arriba (§ 2, 8) en cuántas formas puede encontrarse el azufre en las aguas sulfurosas; hemos dado los métodos más convenientes para dosificar el ácido sulfhídrico, ya libre, ya combinado con los sulfuros metálicos al estado de sulfosales; por otra parte he indicado el medio mejor de pesar el azufre bajo la forma de mono ó bisulfuro, y tambien al estado de ácido hiposulfuroso.

Creo útil añadir aquí algunas observaciones hechas por mí y otros químicos.

1. No se puede hacer la *dosificacion del ácido sulfúrico* por el procedimiento ordinario, porque el ácido sufhídrico está constantemente oxidándose por el aire, y resultarían graves errores. Es necesario proceder á precipitar el ácido sulfhídrico por el cloruro de cobre y dosificar aquel despues, ó bien transformar todo el sulfhídrico en sulfúrico, mediante el cloro, y restarle despues de la cantidad total de dicho ácido.

2. Se determina como contraprueba la *cantidad total de azufre*, así el combinado con el oxígeno, como con el hidrógeno ó los metales; para esto se hace pasar por un volúmen conocido de agua, una corriente de cloro privado de aire, y se precipita el ácido sulfúrico formado con el cloruro de bario.

5. En cuanto á los caracteres de estas aguas, son naturalmente diferentes segun que contienen ácido sulfhídrico libre, sulfuros metálicos ó sulfo-sales (aguas hepáticas). Como ejemplo de la primera especie citaré la de Weilbach, en la cual casi todo el azufre se encuentra al estado de ácido sulfhídrico libre. Esparcen olor fuerte á este gas, desalojado el sulfhídrico por el ácido carbónico, cuando se las agita en un frasco á medio llenar; casi todo el ácido sulfhídrico es desalojado por una corriente de hidrógeno. Conservadas en un frasco que contenga aire, se enturbian bien pronto y precipitan azufre al mismo tiempo que desaparece su olor poco á poco; por otra parte, el depósito de azufre desaparece de nuevo completamente por la accion prolongada del aire, de manera que el agua se vuelve perfectamente límpida porque el azufre se oxida y pasa á ácido sulfúrico.

Como ejemplo de la segunda especie se puede citar el agua de Stachelberg, analizada por *Simmler*. Contiene poco ácido sulfhídrico y apénas si tiene olor, por decirlo así, en invierno; azulean completamente en un minuto el papel de tornasol enrojecido, no alteran el de cúrcuma, y dan con el proto-cloruro de manganeso un precipitado color de carne, con el sulfato ferroso precipitado negro y colorán en violeta rojo el nitro-prusiato de sosa. Si se llena un frasco de este agua, se enturbia bien pronto, pero al cabo de cinco minutos el enturbiamiento ha desaparecido y el líquido toma coloracion amarilla; si se deja de nuevo llegar aire, el enturbiamiento se reproduce para desaparecer bien pronto; despues poco á poco se vuelve más amarilla, á consecuencia de formarse bisulfuro, pero dejándola en contacto del aire se deposita azufre é hiposulfito de sosa.

Desde luégo se comprende la diferencia en las propiedades de estas dos aguas, cuando se examina la relacion entre el azufre unido al hidrógeno y á los metales y el ácido carbónico libre. En el agua de Weilbach, esta es de 1-24, y en la de Stachelberg, de 1-2. Si por esta última se hace pasar una corriente de ácido carbónico, el agua hepática se transforma en agua con hidrógeno sulfurado libre, porque el primero desaloja al segundo que estaba unido al sulfuro de sodio, formando sulfhidrato de sulfuro de

sodio; de igual modo y recíprocamente el ácido sulfhídrico desaloja al ácido carbónico del bicarbonato de sosa. Cuando, como aquí, las afinidades son tan poco distintas, es la masa la que influye; cuanto más ácido carbónico libre hay en un agua que contenga carbonato de sosa, ménos habrá de ácido sulfhídrico combinado y más existirá libre. La temperatura no deja de producir un efecto marcado; por ejemplo, el bicarbonato de sosa puede existir en frío en presencia del sulfuro de sodio, miéntras que á una temperatura ménos baja se forma carbonato neutro de sosa con desprendimiento de ácido sulfhídrico. Las aguas sulfurosas que no contienen bicarbonatos alcalinos, y que por consiguiente no adquieren reaccion alcalina por la ebullicion, deben mirarse como simples disoluciones de ácido sulfhídrico; tal sucede con el agua de Sandefjord, analizada por A. y H. Strecker (1).

II. — Cálculo del análisis de las aguas minerales, comprobacion y representacion de los resultados.

§ 5.

Los resultados obtenidos en 1 son los datos inmediatos de las experiencias directas. No dependen en manera alguna de las consideraciones teóricas sobre la manera con que los diferentes cuerpos se hallan combinados entre sí. Como esta última cuestion queda indecisa en el estado actual de la ciencia, es necesario, ante todo, cuando se da cuenta del análisis de un agua mineral, dar los resultados directos y los métodos seguidos para obtenerlos. De esta manera el análisis tendrá su valor en todos tiempos y dará un punto de partida para saber si la composicion permanece ó no constante.

En cuanto á los principios bajo los que se combinan los ácidos con las bases para formar sales, se supone que los primeros y segundas se unen segun su afinidad relativa; es decir, las bases más enérgicas con los ácidos más poderosos, etc., teniendo en cuenta muchas veces la mayor ó menor solubilidad de las sales, que como es sabido, ejerce su influencia en el juego de la afini-

(1) *Ann. d. Chem. u Pharm.* XCV, 175.

dad. Así, en un agua hervida se ha hallado cal, potasa y ácido sulfúrico, se supondrá desde luégo que el ácido se encuentra combinado con la cal, etc. Preciso es confesar que aquí hay algo de arbitrario, y que segun la manera como se haga el cálculo, se podrá con los mismos datos directos del análisis llegar á resultados diferentes.

Sería muy bueno que se pudiera estar de acuerdo sobre la manera de representar la composicion definitiva, porque sin esto es casi imposible comparar dos aguas minerales; pero es preciso esperar que se llegue fácilmente y pronto á esta inteligencia; hasta entónces sólo tendremos términos de comparacion entre los elementos inmediatos suministrados por el análisis directo.

Entiendo que puede convenirse en no representar jamás las sales sino al estado anhidro.

Para esclarecer en tanto como es posible los principios que me parecen más convenientes á fin de calcular un análisis y para indicar, por otra parte, la forma segun la cual se pueden comprobar los resultados obtenidos, voy á consignar el que he hecho del manantial de Elisabeth en Hombourg-es-Monts.

FUENTE MINERAL DE ELISABETH EN HOMBOURG-ES-MONTS.

a.—*Datos directos del análisis.*

Los números expresan el término medio de tres ensayos perfectamente concordantes é indican en gramos la cantidad de los elementos contenidos en 1.000 de agua.

1	Cloruro, bromuro y ioduro de plata juntos		28'97763
2	Bromo y iodo:		
	a Bromo		0'002486
	Bromuro de plata correspondiente		0'00584
	b Iodo		0'0000285
	Ioduro de plata correspondiente		0'000053
3	Cloro:		
	Cloruro, bromuro y ioduro de plata		28'97763
	A restar:		
	Bromuro de plata	0'00584	
	Ioduro de plata	0'00005	0'00589
	Resta: cloruro de plata		28'97174

	c Cloro correspondiente		7'16264
4	Acido sulfúrico		0'01796
5	Acido carbónico en totalidad		3'32925
6	Acido silícico		0'02635
7	Protóxido de hierro		0'01438
8	Cal y estronciana reunidas al estado de carbonatos		2'15883
9	Magnesia total		0'32129
10	Cal y estronciana (1) que quedaron disueltas al estado de carbonato despues de hervir el agua		0'64633
11	Cal precipitada por la ebullicion:		
	Cal total + estronciana al estado de carbonatos		2'15885
	Cal y estronciana que quedaron disueltas despues de la ebullicion al estado de carbonatos		0'64633
	La diferencia		1'51252
	da la cantidad de cal precipitada por la ebullicion evaluada en cal		0'84701
12	Dosificacion de la cal que queda disuelta despues de la ebullicion:		
	Suma de la cal y de la estronciana que quedaron disueltas al estado de carbonatos		0'64633
	A restar la cantidad de estronciana (V. 13) calculada en carbonato		2'01428
	Diferencia		0'63205
	Cal correspondiente		0'35395
13	Barita, estronciana y protóxido de manganeso:		
	a Barita		0'00066
	b Estronciana		0'01002
	c Protóxido de manganeso		0'00094
14	Acido fosfórico		0'00043
15	Litina		0'00764
	Cloruro de litio correspondiente		0'02163
16	Cloruro de sodio + cloruro de potasio + cloruro de litio		10'22880
17	Potasa		0'21876
	Cloruro de potasio correspondiente		0'34627
18	Sosa:		
	Suma de los cloruros de potasio, sodio y litio		10'22880
	A restar:		
	Cloruro de potasio	0'34627	
	Cloruro de litio	0'02163	0'36790
	Cloruro de sodio		9'86090
	Sosa correspondiente		5'22899

(1) Toda la estronciana quedó disuelta.

19	Oxido de amonio	0'010655
20	Peso total de los elementos fijos	13'18438
21	Peso específico: 1,01140 á 19° C.	

No existían más que indicios de otros elementos: óxidos de cesio, rubidio, aluminio, níquel, cobalto, cobre, antimonio; ácido arsénico, bórico, nítrico; fluor, ácidos orgánicos volátiles, materias orgánicas fijas, nitrógeno, carburos de hidrógeno gaseosos y ácido sulfhídrico.

B. Cálculo.

a	Sulfato de barita:		
	Barita hallada (13)		0'00066
	Acido sulfúrico correspondiente		0'00034
	Sulfato de barita		0'00100
b	Sulfato de estronciana:		
	Estronciana hallada (13)		0'01002
	Acido sulfúrico correspondiente		0'00774
	Sulfato de estronciana		0'01776
c	Sulfato de cal:		
	Acido sulfúrico hallado (4)		0'04796
	Del que hay que restar:		
	combinado con la barita	0'00034	
	combinado con la estronciana	0'00774	0'00808
	Diferencia		0'00988
	Cal equivalente		0'00692
	Sulfato de cal		0'01680
d	Bromuro de magnesio:		
	Bromo hallado		0'002486
	Magnesio correspondiente		0'000375
	Bromuro de magnesio		0'002859
e	Ioduro de magnesio:		
	Iodo hallado (2)		0'0000285
	Magnesio correspondiente		0'0000027
	Ioduro de magnesio		0'0000312

f Cloruro de calcio.

Cal hallada (12) en el agua hervida		0'35395
luégo combinada con el ácido sulfúrico		0'00692
Diferencia		0'34703
Calcio correspondiente		0'24788
Cloro equivalente		0'43949
Cloruro de calcio		0'68737

g Cloruro de potasio:

Potasa hallada (17)		0'21876
Potasio correspondiente		0'18161
Cloro equivalente		0'16466
Cloruro de potasio		0'34627

h Cloruro de litio:

Litina hallada (15)		0'00764
Litio correspondiente		0'00356
Cloro equivalente		0'01807
Cloruro de litio		0'02163

i Cloruro amónico:

Oxido amónico hallado (19)		0'01065
Amonio correspondiente		0'00737
Cloro equivalente		0'01452
Cloruro amónico		0'02189

j Cloruro sódico:

Sosa hallada		5'22899
Sodio correspondiente		3'87937
Cloro equivalente		5'98133
Cloruro de sodio		9'86090

k Cloruro de magnesio:

Cloro hallado (3)		7'16264
luégo combinado al		
Calcio	0'43949	
Potasio	0'16466	
Litio	0'01807	
Amonio	0'01452	
Sodio	5'98133	6'61807
Diferencia		0'54457
Magnesio correspondiente		0'18429
Cloruro de magnesio		0'72886

l	Fosfato de cal:		
	Acido fosfórico hallado (16)		0'00043
	Cal equivalente (3 equivalentes)		0'00051
	Fosfato básico de cal		0'00094
m	Carbonato de cal:		
	Cal contenida en el precipitado que se forma durante la ebullicion (11)		0'84701
	luégo combinada con el acido fosfórico (*l*)		0'00051
	Diferencia		0'84650
	Acido carbónico correspondiente		0'66511
	Carbonato de cal neutro		1'51161
n	Carbonato de magnesia:		
	Magnesia total (9)		0'32129
	Magnesio correspondiente		0'19277
	luégo combinado con el		
	Bromo (*d*)	0'000373	
	Iodo (*e*)	0'000003	
	Cloro (*f*)	0'184290	0'18467
	Diferencia		0'00810
	Magnesia correspondiente		0'01350
	Acido carbónico equivalente		0'01485
	Carbonato de magnesia neutro		0'02835
o	Carbonato ferroso:		
	Oxido ferroso hallado (7)		0'01438
	Acido carbónico correspondiente		0'00879
	Carbonato ferroso neutro		0'02317
p	Carbonato manganoso:		
	Oxido manganoso hallado (18)		0'00094
	Acido carbónico correspondiente		0'00058
	Carbonato manganoso neutro		0'00152
q	Sílice:		
	Sílice hallada (6)		0'02635
r	Acido carbónico libre		
	Acido carbónico total segun (5)		8'32925
	luégo formando sales neutras:		
	Con la cal (*m*)	0'66511	
	Con la magnesia (*n*)	0'01485	
	Con el óxido ferroso (*o*)	0'00879	
	Con el óxido manganoso (*n*)	0'00058	0'68933
	Diferencia		2'63992
	A restar el que está unido á los carbonatos anteriores para formar bicarbonatos		0'68935
	Acido carbónico libre		1'95059

c.—*Comparacion entre los elementos fijos hallados directamente, y la suma de los diferentes que figuran anteriormente.*

Las diversas pesadas han dado para 1.000 gramos de agua:

Sulfato de barita	0'00100
» » estroncíana	0'01766
» » cal	0'01680
Bromuro de magnesio	0'00286
Ioduro de magnesio	0'00003
Cloruro de calcio	0'68737
» » potasio	0'34627
» » litio	0'02163
» » amonio	0'02189
» » sodio	9'86090
» » magnesio	0'72886
Fosfato de cal	0'00094
Carbonato de cal	1'51161
» » magnesia	0'02035
Oxido férrico (1)	0'01598
» manganoso-mangánico (1)	0'00101
Acido silícico	0'02635
	13'28861
El residuo de la evaporacion á 180° pesa	13'18438

No debe esperarse evidentemente encontrar identidad entre estas dos cifras, sobre todo en un agua como de la que se trata; ántes bien si hubiese perfecto acuerdo, sería una prueba de que el análisis estaba mal hecho. Se conocen las causas de esta diferencia, pero no se puede fijar exactamente su número. Desde luégo el cloruro amónico en presencia del carbonato de cal durante la evaporacion, se transforma en cloruro de calcio y se pierde un poco de carbonato amónico; de seguida el cloruro, bromuro y ioduro de magnesio pierden algo de su hidrácido, transformándose en sales básicas.—Por otra parte el ácido silícico evaporado con los carbonatos desaloja el ácido carbónico; el carbonato de magnesia en el residuo no se halla al estado de carbonato neutro, sí al estado básico, por haber sido desalojada una

(1) Estos cuerpos se expresan aquí al estado á que llegan en el residuo deseado á 180°.

117706

parte del ácido carbónico por el vapor de agua. Se ve que todas estas causas han de producir precisamente el efecto de que la suma de los elementos separados sea mayor que el peso del residuo de la evaporacion.

Como contraprueba exacta, se trata por el ácido sulfúrico el residuo de la evaporacion (pág. 43) y se compara el peso total de los sulfatos (considerando el hierro como protóxido) con el número que se obtendrá calculando como sulfatos neutros las sales alcalinas, alcalino-térreas y las de manganeso, añadiendo á este la del protóxido de hierro, sílice y ácido fosfórico (al estado de Ph O^5, HO). Se deja á un lado la sal amoniaco.

d.—*Exposicion del análisis.*

El medio más sencillo es indicar las partes constituyentes refiriéndolas á 1.000 de agua en peso.

Se colocan las sustancias que se hallan en el agua en dos grupos diferentes:

A. *Partes fijas.*

a. En cantidades ponderables apreciables.

b. En cantidades no apreciables al peso.

B. *Partes volátiles.*

Para los carbonatos puede dudarse si se deben calcular como sales neutras, ó considerarlas con un exceso de ácido carbónico, como semi-combinado (para formar bicarbonatos), parte como libre; ó bien suponer todas las sales al estado de bicarbonato, y en este caso el resto del ácido carbónico estará libre. Se admite tanto uno como otro punto de vista, pero más frecuentemente el primero. Tengo la costumbre, cuando hago un análisis de agua mineral, de indicar su composicion de las dos maneras, á fin de que se puedan comparar los resultados que se obtuvieron en otras fuentes minerales semejantes.

Es necesario tener cuidado, igualmente, de indicar el ácido carbónico (en general todos los elementos gaseosos) en volúmen de centímetros cúbicos, tomando por base la temperatura de la fuente.

FIN.