

## Tesis de Posgrado

# Los métodos de análisis de las aguas minerales : Estudio de los manantiales de "La Laja" (San Juan)

Bognini, Héctor

1912

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Bognini, Héctor. (1912). Los métodos de análisis de las aguas minerales : Estudio de los manantiales de "La Laja" (San Juan). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0084\\_Bognini.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0084_Bognini.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Bognini, Héctor. "Los métodos de análisis de las aguas minerales : Estudio de los manantiales de "La Laja" (San Juan)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1912. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0084\\_Bognini.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0084_Bognini.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES

---

LOS MÉTODOS

DE

ANÁLISIS DE LAS AGUAS MINERALES

Y

ESTUDIO DE LOS MANANTIALES DE "LA LAJA" (SAN JUAN)

---

TESIS

Presentada para optar el grado de Doctor en Química

POR

HECTOR BOLOGNINI

---

BUENOS AIRES

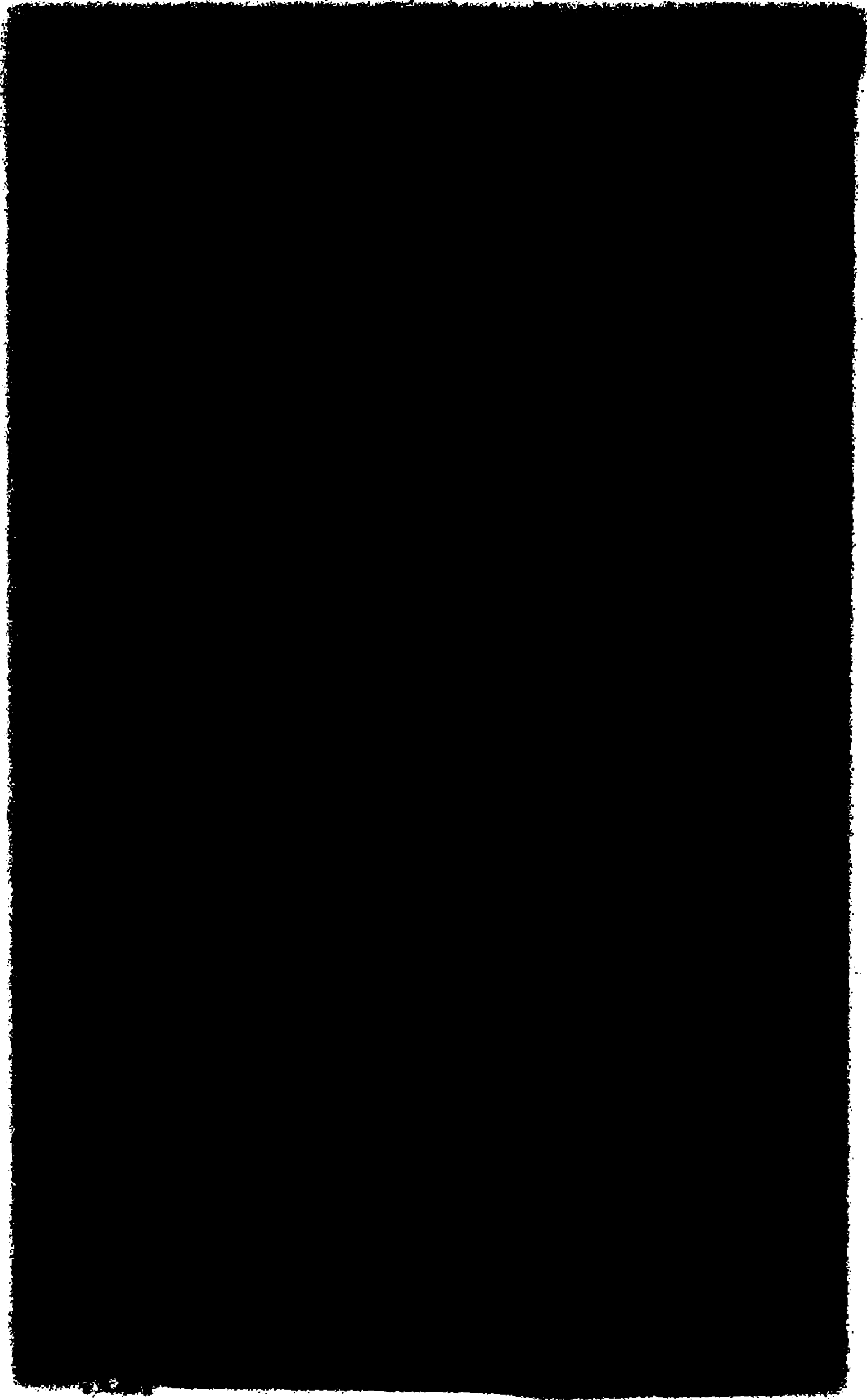
Imprenta "ALSINA" Victoria 1287

1912

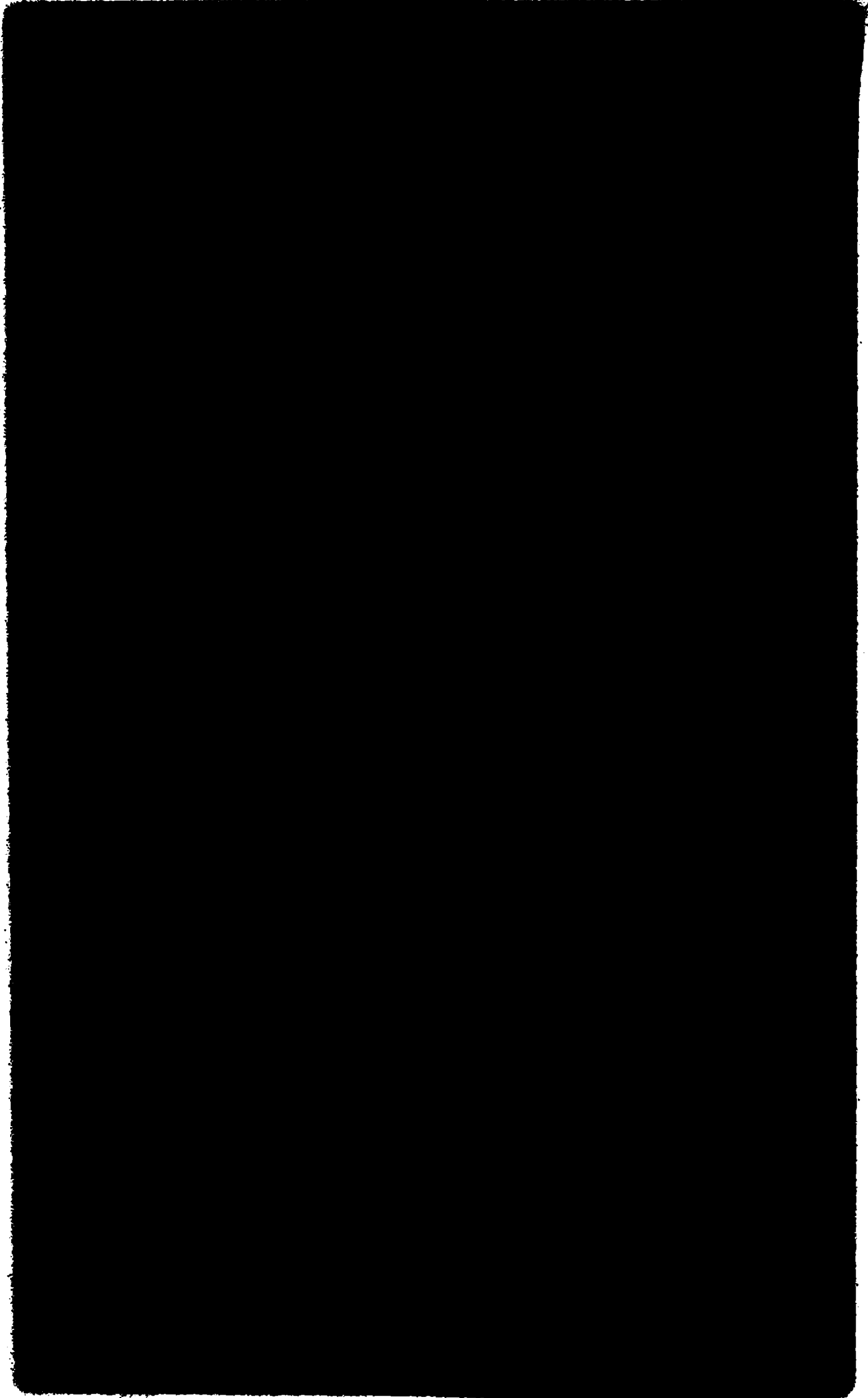
*La Facultad no se hace solidaria de las opiniones vertidas en las Tesis.*

PADRINO DE TESIS

*Dr. Enrique Herrero Ducloux*



*Al Dr. Jorge Magnin*



## INTRODUCCIÓN

Los métodos de análisis para la determinación de los componentes de un agua mineral, se fundan, naturalmente, en los procedimientos comunes que podemos hallar descriptos en los numerosos tratados de química analítica. Sin embargo, debido á la composición compleja de dichas aguas, el que se inicie en esta clase de trabajos se encontrará, en un principio, con la duda de cual, entre los tantos métodos allí desarrollados, deberá elegir, y no siempre, al decidirse, lo hará con el acierto tal, que se mantenga definitivamente con el primero. De allí, el fin que me he propuesto y que es, ante todo, dejar facilitada la tarea para aquellos que en esa duda se hallasen, dándome por muy satisfecho si desde ese punto de vista hubiese hecho obra útil.

Por eso señalaré los métodos que me parecen más adecuados, después de haber ensayado otros con resultados menos satisfactorios. Hay entre ellos, métodos clásicos intactos, otros modificados por autores y, finalmente, algunos con variantes introducidas personalmente.

Habiendo tenido pocas ocasiones de operar en el mismo manantial, no me ocuparé de las operaciones á efectuar allí, describiendo solamente los trabajos en el laboratorio que, desde cuatro años, vengo efectuando en el Instituto Químico del Departamento Nacional de Higiene, donde he llevado al terreno de la práctica los conocimientos adquiridos en estas aulas.



Consta el presente trabajo de dos partes. En la primera me ocupo de los métodos analíticos de que acabo de hablar, mientras que en la segunda parte trato del estudio de los manantiales de «La Laja» (San Juan).

---

Antes de terminar esta breve introducción quiero expresar mi mayor agradecimiento al doctor Enrique Herrero Ducloux, por el honor que me dispensa al acompañarme en este acto, así como por los importantes datos y consejos recibidos.

De igual modo al doctor Jorge Magnin por haber puesto á mi disposición el laboratorio del Instituto de Química del Departamento Nacional de Higiene, y por las muchas atenciones de él recibidas.

---

# PRIMERA PARTE

---

## Datos generales

Va por descontado que, para que el análisis de un agua mineral tenga el valor requerido, es necesario que la muestra sea tomada por manos expertas y, preferentemente, por la misma persona que efectuará el trabajo en el laboratorio.

**CANTIDAD EMPLEADA.**—Este dato que, en realidad, no tiene nada de analítico, es, sin embargo, de importancia; por cuanto elementos raros que un químico puede encontrar en una cantidad considerable de agua, no pueden exigirse de otro que opere en pocos litros; por consiguiente, por la cantidad de agua usada se puede apreciar la amplitud que ha podido darse al análisis.

**COLOR.**—Se compara el color del agua que se estudia, llenando con ella una probeta alta de un litro y otra con agua destilada; se observa de arriba hacia abajo sobre fondo blanco iluminado.

Las aguas pueden presentar color amarillento, pardo, azulado. Este último aparece generalmente en las aguas sulfurosas y se debe á la presencia de azufre en solución coloidal.

Puede compararse la intensidad del color con una solución amoniacal de cloruro de cobalto para el azul y con cloruro de platino para el amarillo pardo.

OLOR.—Se colocan 50 cc., más o menos, de agua en un frasco de boca ancha, se calienta á 40° ó 50°, tapando con una mano, se agita vivamente y se observa si se ha desprendido algún olor característico.

SABOR.—Debe tomarse con agua, cuya temperatura no sea inferior de 15°, sin lo cual algunos rastros pasan desapercibidos. Las aguas alcalinas efervescentes poseen sabor generalmente acídulo; las sulfurosas, sabor de hidrógeno sulfurado; las sulfatadas cálcicas, sabor calcáreo; las sulfatado sódicas, sabor salado; las aguas con pocas sales, pocos gases, con caracteres de potables, son de sabor agradable; las que poseen escasísimas sales y gases, tienen sabor semejante al del agua destilada, es decir, insípido.

ASPECTO.—Este dato tiene generalmente solo importancia cuando se le observa en el manantial; puede ser límpido, turbio, opalescente, fluorescente, etc.

ASPECTO DESPUES DE HERVIDA 5 MINUTOS.—En un pequeño Erlenmeyer, se colocan de 20 á 30 cc. de agua límpida y se somete á suave ebullición durante cinco minutos, al cabo de los cuales se observa si el agua se ha enturbiado y si lo ha hecho muy intensamente ó no.

La importancia de este dato consiste en ilustrar sobre el estado de combinación y abundancia de las bases térreas, pues el enturbiamiento indica la descomposición de un bicarbonato de calcio, magnesio, hierro, etc., con formación del carbonato insoluble correspondiente, siendo por eso el agua más ó menos incrustante, según la abundancia del precipitado.

REACCIÓN AL TORNASOL EN FRÍO.—En dos tubos de ensayo bien limpios se coloca 1/3 de agua en cada uno y se agrega 10 gotas de tintura de tornasol azul sensible en un tubo y roja

en el otro, observándose la variación. Se obtiene de este modo variaciones con aguas que el papel no aprecia. Por otra parte, la variación es instantánea, mientras que con el papel es necesario una permanencia de una media hora, por lo menos, para poder decidir. Pueden ocurrir las variaciones que á continuación se expresan:

Las aguas que contienen ácido carbónico libre en cantidad algo sensible, comunican reacción ácida á la tintura de tornasol, tanto más fácilmente cuanto menor es la cantidad de bicarbonatos existentes.

Cuando la cantidad de estos últimos es algo pronunciada la ración se transforma en alcalina por ventilación. Si la cantidad de bicarbonatos es escasa, la reacción ácida se mantiene aun después de ventilada.

REACCIÓN AL TORNASOL DESPUÉS DE VENTILADA.—Sólo cuando la reacción anterior haya acusado la presencia de ácido carbónico libre se efectuará esta operación. En un cristizador se coloca poca agua con tintura de tornasol exponiéndola al aire libre fuera del laboratorio durante dos horas, ó también haciendo burbujear aire puro por el agua con la tintura, colocada en un frasco lavador durante algunos minutos. Generalmente se consigue por estos procedimientos hacer la reacción alcalina, probándose así que la acidez era solamente debida al anhídrido carbónico libre.

REACCIÓN AL TORNASOL EN CALIENTE.—Uno de los tubos con su contenido que sirvió para la reacción en frío, se somete á la ebullición durante algunos minutos, observando el color de la tintura que por lo general acusa reacción fuertemente alcalina, debido al desprendimiento de anhídrido carbónico libre y parte del semicombinado.

REACCIÓN AL LAKMOIDE.—Se efectua de igual modo que con el tornasol, sobre el cual presenta la ventaja de la mayor niti-

dez y siendo, por otra parte, menos sensible al anhídrido carbónico que aquel.

REACCIÓN Á LA FENOLFTALEÍNA EN FRÍO.—Para esta reacción debe usarse solución alcohólica de fenolftaleína algo rosada, de la cual se adicionan varias gotas al agua que se analiza colocada en un tubo de ensayo. Si el color rosado de la fenolftaleína desaparece quedando la opalescencia blanca, significa que todos los carbonatos se hallan bajo la forma de bicarbonatos y, posiblemente, que existe anhídrido carbónico libre. Si por el contrario, el color rosado se acentúa, significa la existencia, aunque sea parcial, de carbonatos neutros. Si el color rosado no se acentúa ni se debilita, puede deducirse la ausencia de carbonatos neutros y de anhídrido carbónico libre.

REACCIÓN Á LA FENOLFTALEÍNA EN CALIENTE.—El líquido de la reacción anterior se hace hervir dos ó tres minutos. Generalmente aparece color rosado intenso debido á la formación de carbonatos neutros.

REACCIÓN Á LA HELIANTINA.—Efectuada como en los casos anteriores tendremos, la mayoría de las veces, reacción alcalina, presentando la heliantina color rojo solamente en presencia de ácidos minerales fuertes.

Todas estas deducciones son válidas para aguas alcalinas, pudiendo no serlo cuando se trate de aguas sulfurosas, silicatadas, etc., y pueden ordenarse en el cuadro sinóptico siguiente:

Reacción al tornasol en frío.....	} ácida.....	Presencia de CO <sub>2</sub> libre, ó
		Presencia de otro ácido libre
	} alcalina..	Poco CO <sub>2</sub> libre, ó
		Ausencia de CO <sub>2</sub>
Reacción al tornasol después de ventilada.....	} ácida.....	Presencia de un ácido fijo libre, ó
		Pocas sales alcalinas
	} alcalina..	Abundantes sales alcalinas

Reacción al tor-  
nasol en caliente... {  
 ácida.... { Presencia de ácidos fijos libres  
 alcalina.. { Presencia de carbonatos ó bicarbonatos

Reacción á la fe-  
nolftaleína en frío. {  
 ácida.... { Presencia de CO<sub>2</sub> libre  
 { Ausencia de carbonatos neutros  
 alcalina.. { Ausencia de CO<sub>2</sub> libre  
 { Presencia de carbonatos neutros

Reacción á la fe-  
nolftaleína en ca-  
liente..... {  
 ácida.... { Presencia de ácido fijo libre  
 alcalina.. { Presencia de carbonatos ó bicarbonatos

REACCIÓN AL ACETATO DE PLOMO.—Las aguas sulfurosas, en general, comunicarán color entre pardo y negro al papel de acetato de plomo, siendo, sin embargo, más sensible el olfato para determinar la presencia del hidrógeno sulfurado. Necesitándose un reactivo químico muy sensible para la investigación de ese cuerpo es recomendable la reacción de E. FISCHER del azul de metileno (1).

MATERIAS EN SUSPENSIÓN.—Si el agua presenta cantidades sensibles de materias en suspensión, se procede a su dosaje, tarando un filtro Schleicher & Schüll, después de lavado con agua destilada, secado á la estufa y enfriado al aire libre, y filtrando por él un litro de agua por descenso automático. Se lava luego, filtro y recipiente con agua destilada, se seca á la estufa, se enfría al aire libre y se pesa. La diferencia de peso nos da la materia en suspensión total. Para obtener la mineral, se calcina filtro y precipitado y se vuelve á pesar.

---

(1) TREADWELL. *Trattato di chimica analitica*.—Milano, 1905.

## Residuo

RESIDUO Á 110°, 180°, AL ROJO SOMBRA Y RESIDUO SULFÚRICO. —Esta operación tiene por objeto determinar las substancias sólidas totales que se obtienen en las diferentes condiciones indicadas. Es, una de las operaciones que requieren más escrupulosidad y exactitud, por cuanto el residuo sulfúrico que se obtiene al final, sirve para contralorear la suma de las bases obtenidas por operaciones aisladas.

La cantidad de agua que conviene usar en esta operación es variable según la clase de agua en que se opera; 500 cc. para un agua con muy poco residuo, 250 cc. para la mayoría de los casos (de 1 á 4 grs. por mil de residuo) y 100 cc. para las de mayor cantidad de sales.

Se emplea para esta operación una cápsula de platino de unos 100 cc. de capacidad, previamente tarada; la evaporación se efectúa á baño maría y la cápsula debe descansar sobre anillos de porcelana y nunca anillos de cobre. El agua no debe alcanzar, en la cápsula, un nivel superior á un centímetro distante del borde.

En caso que, debido á la cantidad de líquido, se tenga que agregar el agua por porciones sucesivas, se coloca ésta en matraz aforado y se engrasa un poco el borde del gollete con vaselina. Los matraces aforados y contraloreados, lo son generalmente para 15°C, de modo que de efectuar el enrase á cualquier temperatura, se obtienen errores nada despreciables; conviene por eso operar á una temperatura convencional para todas las operaciones.

Una vez terminado el líquido del matraz, se lavará dos veces con poca agua destilada (á menos de disponer de matraces «Ausguss») echando este líquido en la cápsula.

Cuando la evaporación ha terminado, se pasa á una estufa cuya temperatura esté á 110°C. en la cual se mantendrá dos horas si el residuo es escaso y más tiempo si es abundante. Se colocará enseguida en el secador y se pesará lo más rápidamente posible, por ser bastante frecuente los residuos higroscópicos. Es conveniente repetir la desecación una hora y pesar nuevamente para contralorear si la desecación ha sido completa.

Se coloca, entonces, la cápsula en estufa á 180° hasta peso constante (generalmente dos horas); después de lo cual se calcina paseando la cápsula sobre un mechero con muy poco tiraje. Si se forma algún residuo carbonoso, sería necesario prolongar la calcinación hasta que se perciba apenas el rojo sombra, sucesivamente por todas las partes de la cápsula; entonces se pesa.

Para obtener el residuo sulfúrico se opera del siguiente modo: la cápsula con el residuo de la operación anterior, se cubre con un vidrio de reloj y por un costado se vierte ácido clorhídrico hasta que cese la efervescencia; se lava el vidrio con agua destilada para recuperar las proyecciones, se agrega ácido sulfúrico con exceso, se calienta primero suavemente, luego sobre mechero en una campana de buen tiraje. Cuando la cápsula no despide más humos, se deja enfriar, se agrega carbonato de amonio en solución para transformar los bisulfatos en sulfatos neutros, se seca, se calcina y se pesa. Este residuo representa todas las bases al estado de sulfatos y la sílice, de modo que al terminar el análisis la suma de las bases halladas por las operaciones aisladas, calculadas como sulfatos, y adicionadas de la sílice deben ser el residuo sulfúrico.



### Materia orgánica

Constituye este punto un serio problema á resolver para el análisis de las aguas en general. Efectivamente por ninguno de los procedimientos hasta hoy propuestos, se consigue señalar el origen de la materia orgánica presente, ni la substancia que la constituye y ni siquiera la cantidad de ella.

Los procedimientos más en uso actualmente para el dosaje de la materia orgánica se basan en la oxidación por el permanganato de potasio, deduciendo la cantidad de aquella, por el oxígeno absorbido en esa operación. Pero tanto las materias orgánicas provenientes de vegetales, como las de origen animal, son susceptible de esta oxidación y cada sustancia aisladamente consume una cantidad de oxígeno que depende de su composición y no de su peso; de donde resulta que dos aguas que consumen igual cantidad de oxígeno pueden contener: materia vegetal una de ellas y materia animal la otra; inofensiva la primera y perjudicial la segunda, y, por último, en cantidades muy diferentes.

Algunos autores (1) han querido diferenciar la materia orgánica de origen vegetal, de la animal, efectuando determinaciones en reacción ácida y en reacción alcalina, haciendo notar que la segunda absorbe más oxígeno en solución alcalina que en solución ácida, contrariamente á la primera.

Sin embargo, otros autores (2) efectuando operaciones comparativas con sustancias vegetales y animales en solución ácida y alcalina llegan á la conclusión de que no es posible di-

---

(1) POUCHET et BONJEAN, *Annales d'hygiene*, julio 1897, París.

(2) F. MALMÉJAC, *L'eau dans l'alimentation*, París 1902.

ferenciar esas sustancias por ese procedimiento. Hacen notar, sin embargo, que efectuando la oxidación en frío se llega á resultados más próximos á las deducciones de POUCHET y BONJEAN, aun habiendo excepciones.

Estando, en la actualidad, el punto en discusión he efectuado las determinaciones en caliente por los métodos comunes de Kübell-Tieman y Levy por ser los más generalmente adoptados.

La duda citada se resuelve prácticamente cuando el dato de materia orgánica se combina con el de amoníaco albuminóideo, por cuanto se ha observado que (1) solamente las materias orgánicas de origen animal dan lugar á la formación de una cantidad considerable de dicho amoníaco.

MATERIA ORGÁNICA. (*Solución ácida*). — 100 cc. del agua se adicionan con 10 cc. de permanganato potásico N/80 y 5 cc. de ácido sulfúrico 20 o/o en volumen, se hierve 10 minutos justos y si el color rosado hubiera desaparecido, se le añadirá nuevamente 10 cc. de permanganato potásico repitiendo la ebullición. Terminada ésta, se deja descender la temperatura hasta 60°-70°, se le añaden 10 cc. de ácido oxálico N/80 esperando que se decolore y luego, nuevamente, permanganato potásico gota á gota hasta débil color rosado persistente. Los cc. de permanganato gastados en esta última adición representan, en miligramos, la materia orgánica por litro, expresada en oxígeno necesario para oxidarla, por equivaler cada centímetro cúbico á 0,0001 de oxígeno.

MATERIA ORGÁNICA. (*Solución alcalina*).—A 100 cc. de agua se le agrega 10 cc. de una solución saturada de bicarbonato de sodio y 10 cc. de permanganato de potasio N/80, se hierve 10 minutos, se agrega 10 cc. de ácido sulfúrico 20 o/o, 10 cc. de ácido oxálico N/80 y luego permanganato potásico N/80 hasta color rosado persistente.

---

(1) F. MALMEJAR, *L'eau dans l'alimentation*, Paris, 1902.

### Alcalinidad total

Las aguas alcalinas lo son generalmente por contener bicarbonatos alcalinos. La reacción alcalina puede ser también debida á la presencia de silicatos alcalinos ó sulfuros.

Si se calienta á ebullición el agua, la mayor parte de los bicarbonatos se transforman en carbonatos neutros con desprendimiento de anhídrido carbónico.

Si en cambio efectuamos la ebullición en presencia de una cantidad de ácido sulfúrico titulado y en exceso, todos los bicarbonatos se transforman en sulfatos; titulando ahora el exceso de ácido, se puede conocer la cantidad de ácido neutralizada y por consiguiente el anhídrido carbónico que se hallaba combinado á las bases, después de haber deducido las que lo son con el ácido silícico y sulfhídrico. Para efectuar esta operación debe tenerse muy en cuenta la clase de vidrio á emplearse, pues la mayor parte del vidrio común en presencia del ácido en ebullición abandona álcali, el cual satura una parte de aquél. Ahora bien, como de este dato, se deduce el ácido carbónico combinado, el error que el vidrio puede causar es á veces muy considerable. Para evitar esto, se hace necesario el uso del vidrio de Jena ó de Köln; sin embargo es recomendable ensayarlo en cualquier caso haciendo una operación en blanco con 100 cc. de agua destilada.

50 ó 100 cc. de agua (según sea más ó menos alcalina, completando á 100 con agua destilada en el primer caso) se colocan en un frasco de Erlemmeyer de 250 cc.; se le agregan 10 cc. de ácido sulfúrico normal décimo y una gota de fenolftaleína, haciendo hervir suavemente 10 minutos. Si antes de ese tiempo apareciera color rosado sería indicio de que el ácido

no ha sido suficiente y que prevalece la alcalinidad; se le agrega entonces 10 cc. más y se repite la ebullición durante 10 minutos. Al cabo de este tiempo se deja enfriar hasta más ó menos 60° y se agrega hidrato de sodio décimo normal hasta coloración débilmente rosada. La diferencia entre los cc. de ácido y de álcali multiplicados por 0,0049 nos da la cantidad de ácido sulfúrico absorbido en la cantidad de agua usada.

### **Peso específico á 4° C**

Este dato se efectúa á la temperatura indicada, por cuanto siendo esa la temperatura en que el agua representa la unidad de peso, se evita toda corrección. Por consiguiente es indicado un picnómetro de 50 á 100 cc. con cuello delgado sin ser por eso capilar y sobre el cual presenta una línea de enrase. Después de estar perfectamente limpio y seco, el picnómetro es tarado y luego llenado de agua destilada. Se sumerge entonces el picnómetro en un vaso de precipitación que contiene agua, hielo y un termómetro. La temperatura de este baño debe mantenerse algo inferior á 4° C.

Cuando el frasco ha sido mantenido 20 ó 30 minutos á esa temperatura imprimiéndole un movimiento giratorio se deja calentar lentamente baño y picnómetro hasta 4° C, y se enrasa. Se seca perfectamente, se deja tomar la temperatura del ambiente y se pesa. La misma operación se repite con el agua que se analiza cuidando que no queden burbujas de gas. El peso del agua analizada dividido por el peso del agua destilada nos dá el peso específico buscado.

### **Punto crioscópico**

He usado para efectuar esta operación el común crioscopio de Beckman. Como baño refrigerante he usado agua sala-

da con pedazos de hielo, con lo cual obtenía 3 á 4° bajo cero. En efecto, es sabido que la temperatura no debe ser excesivamente baja, como la que se obtendría con la mezcla sólida de hielo y sal, porque en este caso la cristalización muy rápida del disolvente que se produce enseguida de la ruptura de la sobre-fusión, hace que el líquido que se estudia sufra una concentra-

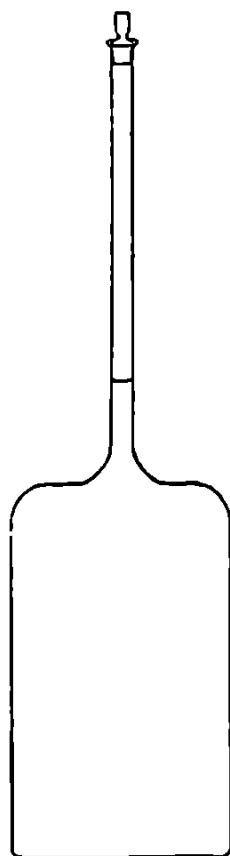


Fig. 1.

ción no despreciable, lo que tiene como consecuencia que el punto en que se detiene el termómetro no sea el verdadero punto crioscópico del líquido sino el de uno más concentrado. Todo el aparato es cuidadosamente abrigado con fieltro, algodón, ó papel de estroza, con lo cual se consigue que la adición del hielo sea necesaria con poca frecuencia. Es necesario, en

cambio, agitar á menudo el baño, pues de lo contrario el hielo y el agua de su fusión permanecen en la parte alta y el baño nunca baja de 0°.

El termómetro es un Beckmann al 0°,01. Pero en el cual se puede apreciar por medio de una lente el 0°,001.

Para la agitación del líquido en estudio se empleó un alambre de platino doblado en anillo y que atravesaba el tapón sin rozamiento. En el laboratorio esta agitación era automática por medio del excéntrico de una rueda movida por un pequeño motor eléctrico.

Se comenzó por determinar el punto crioscópico del agua redestilada lavando previamente con cuidado, recipiente, termómetro y agitador. Lo mismo se hace con el agua en análisis; la diferencia representa el descenso crioscópico.

Debiendo efectuar operaciones de crioscopía fuera del laboratorio en regiones donde el hielo es difícil de conseguir, se recurre á obtener la temperatura conveniente por medio de la evaporación del sulfuro de carbono. Para eso se sumerge el tubo del crioscopio y su tubo protector en un frasco de boca ancha por cuyo tapón penetran los tubos citados y dos más para la entrada y salida del aire. Esta corriente de aire es producida por una pera de goma y pasa por un tubo secador con cloruro de calcio antes de burbujear en el sulfuro de carbono con objeto de retener la humedad, que sin esa precaución se congela en el tubo y lo obstruye. Aislado bien térmicamente el recipiente del sulfuro de carbono se consigue con relativa facilidad la temperatura necesaria.

### **Presión osmótica**

Este dato se prefiere obtenerlo por cálculo, por ser bastante difícil en la práctica una medida directa. Por eso y sabiendo que está íntimamente relacionada con el punto crioscópico po-

demos deducirlo partiendo de esa cifra multiplicada por el factor 12,03 que se refiere al disolvente agua.

### **Resistividad eléctrica específica**

El aparato más conveniente para efectuar esta determinación consta de los siguientes elementos:

1) Un puente con cursor de platino iridado, de 1 metro de largo y 0,1 mm. de diámetro, perfectamente calibrado; es decir, que su sección sea bien uniforme.

2) Una caja de resistencia de precisión de 1-10000 Ohm.

3) Un receptor telefónico (es preferible un doble auricular).

4) Un frasco de Kohlrausch (1) de la forma de la figura 2.

En caso de no poseerlo es fácil su construcción por medio de un tubo en U de 12 cm. de alto que se estrecha en la parte inferior, sobre el soplete, con objeto de aumentar la resistencia del conjunto en relación á la resistencia de contacto entre líquido y electrodos.

Por eso conviene también platinar los electrodos. Para construirlos, se cortan dos discos circulares de lámina de platino del diámetro interior del tubo y se le sueldan dos gruesos alambres de platino. Esta operación se realiza fácilmente del siguiente modo: con un soplete de boca se envía la llama sobre la lámina donde se había colocado el alambre que se desea soldar y un pedacito de oro; éste funde rápidamente (sobre todo si se trabaja con oxígeno puro en lugar de aire) y con ayuda de algunas partículas de borax, une rígidamente la lámina con el alambre. Se sueldan entonces los electrodos con dos tubos de vidrio, de manera que los alambres comuniquen con el interior

---

(1) Este modelo es fabricado, aunque en formato más pequeño por la Vereinigte Fabriken für Laboratoriums Bedarf de Berlín.

del tubo, donde irá el mercurio para el contacto. Para platinar, ahora, los electrodos, se electroliza con ellos una solución bastante concentrada de cloruro de platino (3 á 4 o/o) adicionada de 0,03 o/o de acetato de plomo y con un voltaje de tres á cuatro volts.

Los electrodos serán previamente decapados con ácido ní-

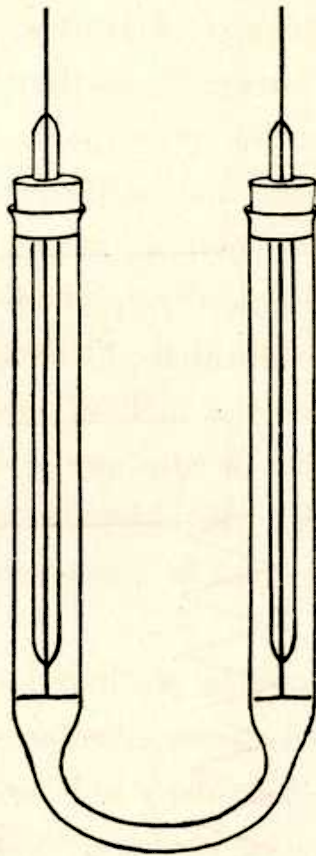


Fig. 2.

trico y sulfúrico calientes. Además se invertirá la corriente cada cinco minutos con objeto de que cada electrodo funcione sucesivamente como catodo.

5) Un termóstato.

6) Un pequeño carrete de Ruhmkorff cuyo martillo interruptor sea lo más liviano posible con objeto de producir una



interrupción más rápida y por consiguiente un tono más alto en el teléfono, por ser más sensible en esa forma.

Para evitar en lo posible el zumbido que produce el vibrador, conviene colocar el carrete dentro de una caja de cartón tapizada interiormente con algodón ó fieltro.

Como fuente de corriente pueden usarse dos elementos Leclanché en serie ó un elemento de acumulador. Puede adaptarse también á la corriente de la luz con la condición de agre-

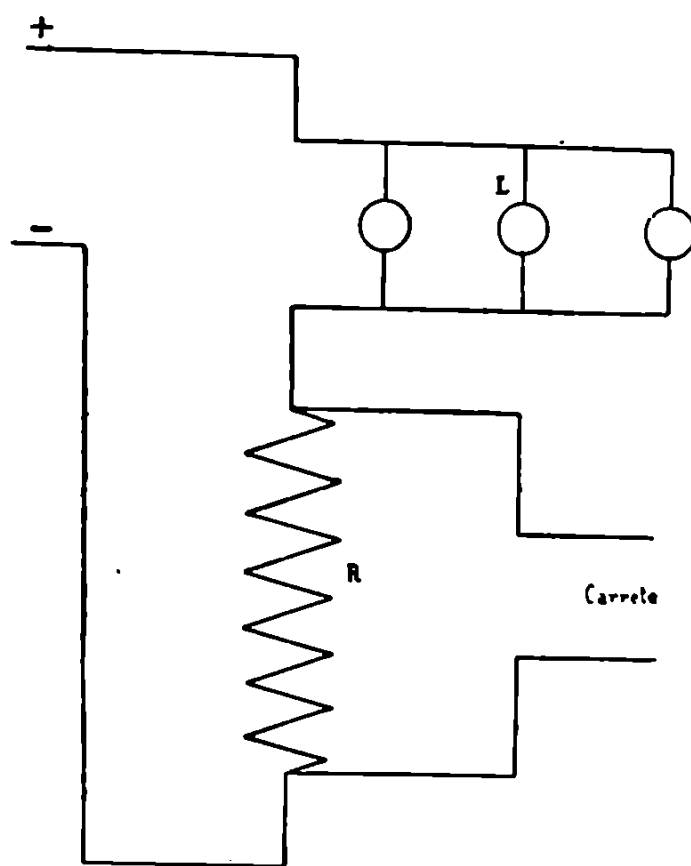


Fig. 3.

gar un dispositivo para reducir el voltaje. He usado para eso el que describo á continuación con muy buenos resultados (fig. 3).

Se construye un circuito compuesto de tres lámparas ( $L$ )

en derivación y luego una pequeña resistencia ( $R$ ) compuesta de dos á tres metros de alambre de niquelina ó de maillechort de más ó menos 0,5 mm. de diámetro, completando el circuito con los polos ( $P$ ) de la canalización de la luz. De los extremos de la resistencia se saca las derivaciones que formarán el circuito con el primario de la bobina. De este modo usando lámparas de filamento de carbón de 16 ó 32 bujías según la fuerza de la bobina, se tiene un buen funcionamiento.

En efecto, si no se hace uso de la resistencia (shunt), á cada interrupción del martillo, se establece en el contacto una dife-

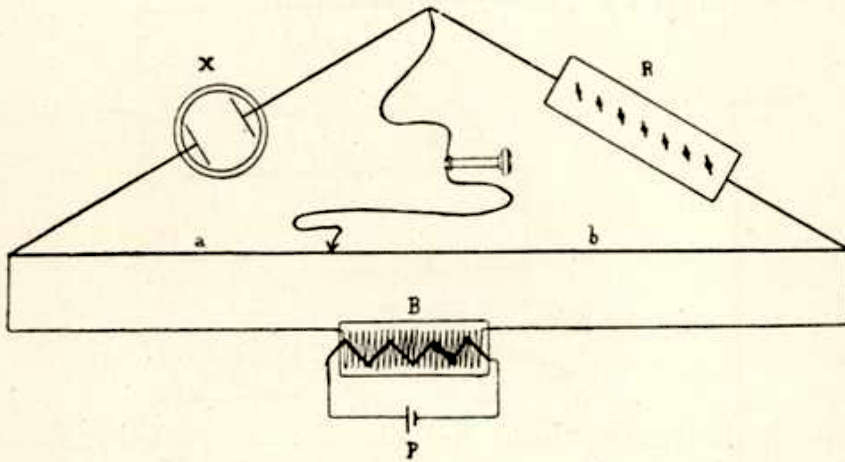


Fig. 4.

rencia de potencial de 220 volts, aumentada aun por la extra corriente de ruptura, dando lugar entonces á la formación de arco que deteriora rápidamente el contacto. Con el dispositivo mencionado, la diferencia de potencial depende de la intensidad de la corriente y de la resistencia del shunt, no pasando generalmente de 4 á 5 volts, por cuanto la extracorrente se descarga por dicha derivación.

Si la corriente de la línea fuese alternada, se apretará el tornillo del interruptor hasta paralizarlo, pues en este caso de-

jará de ser necesario, lo mismo que el shunt, por ser la corriente alternada de por sí.

Con las partes descritas se procede á construir el aparato de acuerdo con el esquema común (fig. 4).

Para operar, es necesario ante todo, determinar la capacidad de resistencia del frasco de Kohlrauch. Y puesto que no es posible medirla directamente por la sección y la longitud, no siendo estas uniformes, se recurre á efectuar la medida de una solución de resistividad conocida.

Se elige preferentemente una solución de cloruro de potasio normal quincuagésimo, por ser la concentración que más se asemeja á la generalidad de las aguas, y ser al mismo tiempo fácil de controlar. Se tiene entonces que:

$$\frac{x}{a} = \frac{r}{b}$$

$$x = \frac{r \cdot a}{b}$$

Llamando la resistividad del cloruro de potasio N/50 y  $K$  una constante del frasco, que es precisamente la capacidad de resistencia, tendremos:

$$e_{\text{KCl}} = K \cdot \frac{r \cdot a}{b}$$

de dónde:

$$K = \frac{e_{\text{KCl}} \cdot b}{r \cdot a}$$

Como para 18° de temperatura y concentración N/50 es 416,84 (Ohm-cent) podemos hallar  $K$ , que será el factor por el cual habrá que multiplicar la resistencia obtenida con el

agua (operando en idénticas condiciones que con la solución del cloruro de potasio), para obtener la resistividad específica del agua en Ohm-centímetros á 18°.

En otras palabras, llamando  $R$  á la resistencia del frasco con el agua  $R_{KCl}$  la resistencia del frasco con solución de cloruro de potasio N/50 tendremos:

$$\frac{\rho_{KCl}}{R_{KCl}} = \frac{\rho_a}{R_a}$$

de dónde:

$$\rho_a = \left( \frac{\rho_{KCl}}{R_{KCl}} \right) \cdot R_a$$

### Radiactividad

Esta determinación cuya importancia se ha hecho muy grande, por las virtudes terapéuticas que se atribuyen á las aguas que gozan de esa propiedad, debe efectuarse siempre en el manantial ó por lo menos poco tiempo después de extraída la muestra.

En efecto; las aguas pueden ser radiactivas, ya sea por contener solamente emanación ó por tener disueltas probablemente sales de radio, acompañadas como es natural de emanación.

En el primer caso, que comprende la mayoría de las aguas dotadas de la propiedad que se estudia, la actividad decrece rápidamente, quedando reducida á la mitad cada cuatro días, pues la emanación se transforma en helio.

En el segundo caso la radiactividad decrece con mucha mayor lentitud por cuanto la emanación es regenerada por las sales de radio presentes.

Las sustancias radiactivas poseen la propiedad de ionizar el aire, de modo que un cuerpo electrizado, aproximado á ellas, pierde su carga más ó menos rápidamente, según la cantidad y la distancia. Sobre esta propiedad se fundan los métodos de investigación y medida cuya sensibilidad es muy superior á cualquiera de las reacciones químicas hasta hoy conocidas.

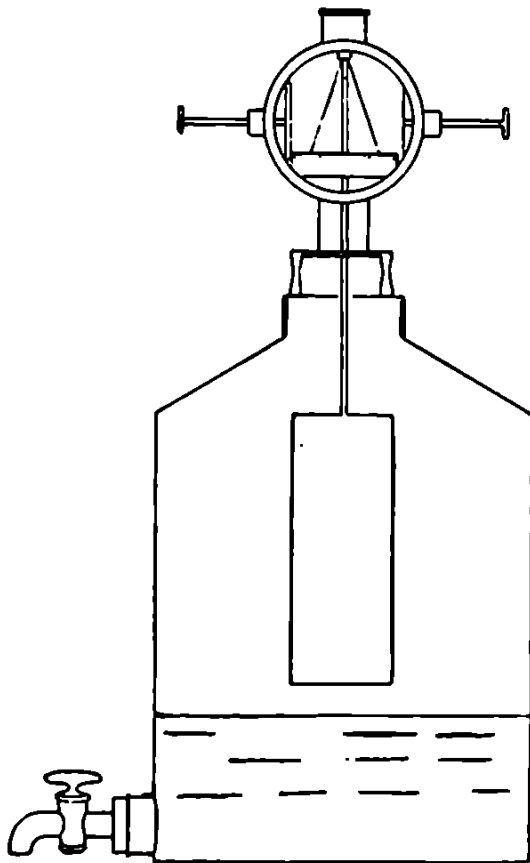


Fig. 5.

En la práctica, los aparatos más en uso son los del tipo de electroscopio de hojas, que algunos denominan electrómetro por estar dotado de una escala que mide por las divergencias de las hojas de oro, aluminio ó hilos de cuarzo platinado, la fuerza electromotriz ó voltaje que la cause.

He usado para investigar la radiactividad de las aguas de

La Laja, el aparato denominado fontaktoscopio de Engler y Sieveking, que me fué amablemente facilitado por los doctores F. Bade y F. Reichert.

Este aparato consta de un recipiente cilíndrico de cerca de 10 litros de capacidad, destinado á recibir el agua y sobre el cual se adapta el electroscopio de hojas de aluminio, cuya construcción está especialmente preparada para facilitar el transporte del aparato.

Para poner en función el aparato, se comienza por determinar la pérdida espontánea de voltaje, es decir, la caída de las hojas del electroscopio (1) sin agregar substancia radiactiva alguna y operando con agua destilada. Un litro de agua destilada se coloca en el recipiente R, se tapa, se agita vivamente 4 minutos para que el aire contenido se sature de humedad y se coloca entonces el electroscopio con el cuerpo C sobre el recipiente; se le comunica la carga con una varilla de ebonita frotada con piel de gato, seda, etc., (ó con aparatos especiales que acompañan á veces al electroscopio), se espera algunos segundos para que se saturen los dieléctricos y se efectúa la lectura de la posición de las láminas sobre la escala, repitiéndola cada cuarto de hora durante una hora.

La diferencia entre las dos lecturas extremas que representa la pérdida espontánea debe ser muy pequeña para un aparato que funcione en buenas condiciones. Se tira entonces el agua destilada, se coloca en su lugar un litro de agua por medio de un embudo largo ó mejor por medio de un sifón, con objeto de evitar la agitación que facilitaría el desprendimiento de emanación fuera del recipiente; se tapa, se agita vivamente 4 minutos, y si el agua por desprendimiento de gases hubiera dado lugar á una presión interna, se hará salir agua por G para

---

(1) Debe conocerse de antemano la relación entre la divergencia de las hojas y el voltaje que las produce.

restablecer el equilibrio, antes de abrir la tapa superior con objeto de evitar la fuga de emanación. Se coloca nuevamente el electroscopio y se efectúa una observación como en el caso anterior. La diferencia entre la pérdida espontánea del voltaje y la actual, representa la que se debe á la radiactividad.

Sin embargo, como no toda la emanación se ha desprendido por la agitación es necesario tener en cuenta la que ha quedado disuelta en el agua la cual se hace por la igualdad siguiente:

$$V_1 = \frac{A - 0,66 a}{A - a} \cdot V$$

donde  $V$  es la pérdida de voltaje observada,  $V_1$  la pérdida verdadera,  $A$  el volumen del recipiente y  $a$  el volumen del agua introducida.

En el caso en que el ensayo anterior haya resultado positivo, es muy conveniente saber si la radiactividad observada se debe simplemente á emanación ó á sales de radio. Para esto, se somete á la ebullición un litro de agua durante 20 minutos con objeto de que se desprenda la emanación, se tapa el frasco y se deja dos días para que, si existen sales de radio, se regenere la emanación. Por consiguiente, repitiendo ahora el ensayo anterior, tendremos que si el resultado es negativo, la radiactividad se debe solamente á emanación, y si es positivo se deducirá la presencia de sales de radio.

Para calcular, ahora, los resultados se recurre á las tablas que acompañan generalmente al aparato. En caso contrario, es necesario previamente tratarlo con la emanación producida por una cantidad determinada de sal de radio, siendo esta operación sumamente delicada (1).

---

(1) Su detalle puede encontrarse en F. DIENERT. *Eaux douces et eaux minerales.*—París, 1912.

Véase además A. LABORDE. *Métodes de mesure employées en radioactivité.*

## Análisis químico cualitativo

La cantidad de agua necesaria para llevar á cabo las determinaciones cualitativas, debe ser la mayor posible, por depender de las cantidades usadas, el hallazgo de muchos elementos que se encuentran en pequeñas proporciones. Para citar ejemplos, diré que Fresenius aconseja para la investigación del arsénico, cesio, rubidio y talio, operar sobre 100 ó 150 litros de agua; Bunsen y Kirchoff descubrieron el cesio operando sobre 44000 litros de agua de Dürkheim (1).

Por consiguiente, cuando sea posible, conviene no escatimar agua, si se quiere efectuar un análisis bien completo, pudiéndose llegar en esa forma á resultados muy interesantes.

También debe observarse que en las aguas embotelladas industrialmente, se encuentran con frecuencia componentes que no se hallan sino con mucha rareza en las aguas tomadas directamente en el manantial.

El caso general es de que no se disponga de una cantidad ilimitada de agua. Operando sobre un total de 50 litros dedico, generalmente, 25 para la parte cualitativa general.

Es necesario, también, tener presente que si bien se trata de una investigación cualitativa, conviene, en lo posible, operar sin pérdidas. En efecto, elementos que se encuentran en pequeñas cantidades, no son ya apreciables en la marcha cuantitativa, donde se opera con 5 litros de agua como máximo; de modo que, en la imposibilidad de efectuar un dosaje riguroso de dichos elementos por falta de materia prima, es preferible dar un dato aproximado, efectuando la determinación cuantitativa cuando en la investigación se observe la presencia de

---

(1) G. CHABRIE *Chimie appliquée*.—París, 1905.



cantidades algo sensibles. Esto sucede con frecuencia con el cobre, plomo, manganeso, arsénico, fósforo, iodo, bromo, titanio.

Para el tratamiento á seguir en la marcha cualitativa he usado siempre el método señalado por Fresenius, con algunas modificaciones obligadas, principalmente, por la carencia de agua.

He operado del siguiente modo:

25 litros de agua son evaporados en una gran cápsula de porcelana, plata ó platino, sobre mechero y tela, ó mejor sobre un calentador á gas, anotando cada adición de agua, efectuada por intermedio de un matrás aforado. Como la evaporación dura varios días, creo conveniente interrumpir la evaporación durante la noche, suprimiendo así todo aparato automático que nunca está exento de inconvenientes.

Además la evaporación se efectúa en un ambiente en que no haya polvo, cubriéndose, no obstante, la cápsula con un vidrio ó cristalizador durante la noche, por ser entonces que la caída de polvo es más pronunciada debido á la falta de corrientes de convección.

Terminada la evaporación, que debe ser hecha siempre en medio natural ó artificialmente alcalino, se calcina suavemente el residuo para destruir la materia orgánica, observando si la carbonización es débil ó abundante; luego se hierve con agua y se filtra, lavando cápsula y precipitado.

El líquido filtrado se guarda, (contiene las sales solubles: litio, cesio rubidio, boro, iodo, bromo). Lo insoluble que queda sobre el filtro se echa en una cápsula y se trata allí con ácido clorhídrico 1:1 hasta que cese la efervescencia, lavando el filtro con dicho reactivo; á la solución clorhídrica se agrega dos ó tres gotas de ácido sulfúrico y se evapora á sequedad en la misma cápsula.

Este producto se trata con ácido clorhídrico 1:5 filtrando y

lavando con agua. Quedan insolubles: anhídrido silíceo, anhídrido titánico, sulfato de bario, sulfato de estroncio y parte de sulfato de calcio, pasando en solución: arsénico, estaño, cobre, plomo, fierro, aluminio, manganeso, calcio.

Se obtienen, entonces, tres productos para marchas distintas; los llamaremos:

- α) Solución acuosa.
- β) Solución clorhídrica.
- γ) Insoluble en ácido clorhídrico.

#### a) Tratamiento de la solución acuosa

La solución acuosa que, si la materia orgánica es abundante, se presenta de color amarillento cuando no se ha calcinado el residuo, se evapora hasta casi sequedad.

a) **ÁCIDO BÓRICO.**—Del residuo obtenido se separa unas gotas del agua madre sobre un vidrio de reloj, acidulando débilmente con ácido clorhídrico, se le agrega un papel á la curcumina (1) y se evapora muy lentamente á baño maría. Si el papel, una vez seco, permanece amarillo, la reacción es negativa. Si por el contrario, toma color rosado, más ó menos intenso, que con solución de carbonato de sodio pasa al azul obscuro donde antes era rosado, es indicio de ácido bórico.

b) **LITIO.**—Una décima parte, más ó menos, del residuo de la solución acuosa se separa y se le trata con alcohol absoluto y ácido clorhídrico fumante; se disuelven así el cloruro de litio y otros cloruros delicuescentes, dejando insoluble la mayor parte del residuo; se filtra y evapora en una capsulita de

---

(1) Papel de filtro impregnado en solución alcohólica de curcumina al 1 o/o.

vidrio, se humedece con unas gotas de ácido clorhídrico y se observa al espectroscopio.

c) IODO Y BROMO.—Todo el residuo restante de la solución acuosa se mezcla con alcohol rectificado, desmenuzándolo en un mortero, si su aglomeración así lo exigiese, con objeto de facilitar la extracción de los bromuros y de los ioduros. Se filtra el líquido alcohólico y se repite la extracción; el residuo se guarda y el alcohol se evapora con dos gotas de hidrato sódico. El residuo del líquido alcohólico se extrae nuevamente con dicho disolvente, si fuese abundante; se disuelve, entonces, en cinco cc. de agua, se echa en un tubo de ensayo, se acidifica con ácido sulfúrico, se agrega 2 cc. de sulfuro de carbono y finalmente una gota de una solución diluída de nitrito de sodio; se agita vivamente y se observa si el sulfuro de carbono ha tomado color violáceo por el iodo puesto en libertad. Efectuada esta observación se agrega agua de cloro con objeto de oxidar el iodo, si lo hay, transformándolo en ácido iódico y de poner en libertad el bromo que acusará su presencia coloreando el sulfuro de carbono de amarillo pardo.

d) CESIO Y RUBIDIO.—El líquido que sobrenada sobre el sulfuro de carbono, se mezcla con lo insoluble en el alcohol. Se adiciona el todo con ácido clorhídrico, primero diluído y luego fumante y se extrae con alcohol como se dijo para el litio. El líquido alcohólico concentrado á pequeñísimo volumen, se observa al espectroscopio.

### **β) Tratamiento de la solución clorhídrica**

#### **Grupo del hidrógeno sulfurado**

La solución clorhídrica que no debe ser muy ácida (menos del 5 o/o) se calienta sin que alcance á hervir, y se coloca en un

frasco lavador de doble capacidad que el volumen del líquido, donde se le hace pasar la corriente de hidrógeno sulfurado. Este gas se prepara con sulfuro de hierro puro y ácido clorhídrico también puro, lavándolo además con ácido clorhídrico 1:1 con objeto de evitar impurezas provenientes de dicho gas. Una vez saturado el líquido, se diluye con su volumen de agua, repitiendo la saturación de hidrógeno sulfurado, abandonándolo entonces bien tapado durante 24 horas.

a) ARSÉNICO Y ESTAÑO.—Al cabo de este tiempo se observa si en el fondo del frasco lavador se ha formado algún precipitado, anotando también el aspecto y el color, pudiendo estos datos insinuar la presencia de algunos cuerpos. Se filtra y se lava con solución de hidrógeno sulfurado operando con rapidez y no dejando nunca el precipitado en contacto con el aire (para evitar la oxidación y la solución consiguiente del sulfuro de cobre). El líquido se guarda para el grupo siguiente, mientras que el precipitado es lavado sobre el mismo filtro con 20 cc. de solución de sulfuro de sodio al 10 o/o hirviendo, y recogiendo el líquido en una cápsula de porcelana para investigar el arsénico y estaño; enseguida se trata sobre el mismo filtro lo insoluble en sulfuro de sodio con ácido nítrico 1:1 hirviendo, haciendo llegar el líquido que filtra en otra cápsula de porcelana para investigar el cobre y plomo, como veremos más adelante.

Las sulfosales que se recibieron en la primera cápsula se evaporan á sequedad y se oxidan luego con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico 4:1 para transformarlas en ácido arsénico y bióxido de estaño; se evapora á baño maría hasta que no quede azufre, agregando nueva cantidad de mezcla oxidante si fuera necesario. Se calienta luego á llama directa hasta que se desprendan abundantes vapores de ácido sulfúrico, ensayando para mayor seguridad con difenilamina y ácido sulfúrico conc. de que no existe más ácido nítrico, el cual im-

pediría el desprendimiento del hidrógeno arseniado en el aparato de Marsh. Se diluye con 5 veces su volumen de agua, se deja depositar el  $\text{SnO}_2$ , se filtra y lava. El líquido filtrado se echa en un pequeño aparato de Marsh, previamente probado dos horas en blanco. En él, se habrá usado zinc especial para el aparato de Marsh («arsenfrei») el cual por contener hierro reacciona fácilmente con el ácido sulfúrico. En caso que se tuviera que usar zinc químicamente puro, será necesario un previo platinado debiendo rechazarse el uso directo del  $\text{Pt Cl}_4$  y mucho más del  $\text{Cu S O}_4$  por ser reductibles por el  $\text{H}_3\text{As}$  con precipitación de arseniuros. Por lo demás el platinado del zinc se obtiene con mucha facilidad con sólo agitarlo en una solución diluída de  $\text{Pt Cl}_4$  lavar lo con agua y secarlo en estufa á  $50^\circ\text{-}60^\circ$ . El hidrógeno que se desprende del frasco de Woulf será secado con algodón y  $\text{Ca Cl}_2$ ; el algodón tiene por objeto detener las gotitas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que actuando sobre el  $\text{Ca Cl}_2$  pueden dar origen al  $\text{HCl}$  que es nocivo á la formación del anillo de arsénico.

Efectuada la prueba en blanco con resultado negativo, por no haber obtenido ningún anillo en el tubo de vidrio infusible calentado con dos mecheros Teclu á débil tiraje, se echa en el aparato la solución en la cual se busca el arsénico y se continúa calentando eu tubo durante 3 á 4 horas.

Si después de este tiempo no ha aparecido ningún anillo visible, puede deducirse la ausencia del arsénico; si en cambio hubiera un débil anillo pardo y transparente, significaría la presencia de vestigios de arsénico (á condición de haber operado sobre más de 10 litros de agua). Si el anillo es negruzco y opaco, ó brillante, puede efectuarse un dosaje aproximado, cortando un pequeño pedazo de tubo donde se halla el anillo y pesando; se quita el arsénico por inmersión en ácido nítrico y después de lavado y secado se vuelve á pesar el tubo solo. La diferencia representa el arsénico presente en la cantidad de agua usada.

ESTAÑO.—En la operación anterior se obtuvo un filtro sobre el cual quedó el  $\text{Sn O}_2$ . Se lo calcina y sus cenizas se colocan en una navecilla de porcelana, poniendo ésta á su vez en un tubo de vidrio infusible. Se somete, entonces, á una lenta corriente de hidrógeno á la temperatura del rojo con objeto de reducir el  $\text{Sn O}_2$  y hacerlo atacable por los reactivos. En efecto, se disuelve el producto en  $\text{H Cl}$  y después de filtrar se hacen las reacciones del  $\text{Sn Cl}_2$  con  $\text{Au Cl}_3$  ó reactivo caco-télico.

b) PLOMO Y COBRE.—Los sulfuros insolubles en  $\text{Na}_2 \text{ S}$  y que se atacaron con  $\text{HNO}_3$  1:1 dieron un líquido que se evapora á sequedad á baño maría en cápsula de porcelana. El residuo se calienta con unas gotas de  $\text{H}_4 \text{ SO}_2$  hasta que se produzcan vapores blancos, se diluye con agua y alcohol y se deja depositar para insolubilizar bien el  $\text{Pb SO}_4$ ; se filtra y lava con agua. El líquido filtrado se hierve para expulsar el alcohol, se coloca en cápsula de platino tarada y después de agregarle 5 o/o de su volumen de  $\text{HNO}_3$  concentrado se le electroliza usando la cápsula como catodo y dejándolo de un día para otro con una corriente de 0,5 á 1 Amp. por decímetro cuadrado de superficie de electrodo. Se lava, entonces, con agua por decantación sin interrumpir la corriente, se retira la cápsula, se lava con alcohol, luego con eter y se seca á la estufa á  $80^\circ$ ; se pesa. Si existía cobre en cantidades sensibles, la cápsula presentará color más ó menos rosado; si en cambio no fueran más que vestigios, se puede evitar este dosaje observando si el residuo del ataque nítrico de los sulfuros es incoloro, siendo más ó menos verde cuando el cobre es relativamente abundante.

PLOMO.—Si la filtración del líquido alcohólico hubiera dejado un precipitado que hiciera suponer la presencia de  $\text{Pb SO}_4$  se disuelve éste echando sobre el filtro una solución concentrada y caliente de acetato de amonio amoniacal, investigando en el filtrado la presencia del Pb. por el  $\text{KI}$ ,  $\text{K}_2 \text{ CrO}_7$  y  $\text{NH}_4 \text{ HS}$ .

### Grupo del cloruro de amonio y amoniaco

El líquido resultante de la filtración del precipitado obtenido con hidrógeno sulfurado, se hace hervir para expulsar el hidrógeno sulfurado, se oxida entonces con algunas gotas de ácido nítrico y se precipita en caliente con cloruro de amonio y amoniaco. Se filtra el precipitado obtenido, se lava, se disuelve en ácido clorhídrico y se investiga la presencia de fierro y fósforo, siendo inservible el dato de aluminio si se ha operado la evaporación en porcelana. Si la cantidad de fósforo es sensible se tendrá en cuenta cuando se efectúe el dosaje del fierro, aluminio y fósforo.

**HIERRO.**—A una parte del líquido se le adicionará ferrocianuro de potasio, que con las sales férricas produce azul de Prusia.

**ALUMINIO.**—El resto del líquido se precipita con amoniaco, se pasa por un pequeño filtro, se humedece filtro y precipitado con nitrato de cobalto y se calcina, debiendo quedar las cenizas azuladas si existe aluminio.

**MANGANESO.**—El líquido procedente del grupo anterior se adiciona con agua de bromo y se calienta á baño maría, debiendo siempre haber exceso de amoniaco. La presencia del manganeso se manifiesta por un color amarillo ó pardo, ó por un precipitado negruzco si es abundante. Abandonando el líquido durante algunas horas, el precipitado se hace fácilmente filtrable. Efectuada esta filtración se echa sobre el filtro ácido clorhídrico hirviendo para disolverlo, y en el filtrado se expulsa el ácido clorhídrico por ebullición con ácido sulfúrico para efectuar la reacción de Volhard, agregando bióxido de plomo (exento de manganeso) y ácido nítrico 1:1 é hirviendo.

### **γ) Tratamiento del residuo insoluble en agua y en ácido clorhídrico**

**TÍTANO.**—El precipitado y filtro correspondiente se calcinan en cápsula de platino, se elimina la sílice por tratamiento con fluoruro de amonio y ácido sulfúrico, se calcina y se funde con bisulfato de potasio para solubilizar el anhídrido titánico, se deja enfriar y se disuelve en agua fría; se filtra, agregando agua oxigenada al líquido que pasa, que producirá coloración amarilla en presencia de titano.

**ESTRONCIO Y BARIO.**—Lo que quedó insoluble después de fundido con bisulfato de potasio, se funde con carbonato de potasio y carbonato de sodio, para transformar los sulfatos de calcio, estroncio y bario en los respectivos carbonatos. Se disuelve la masa en agua, se filtra, se lava con agua hasta que el filtrado no dé reacción de sulfatos, y se disuelven los carbonatos en ácido clorhídrico 1:1, recogiendo la solución clorhídrica en una cápsula, si dichos carbonatos eran muy pocos, y disolviendo en ácido nítrico 1:1 para recibirlos en un pequeño Ehrlemmeyer si eran abundantes. En el primer caso se concentra el líquido y se observa al espectroscopio. En el segundo, se separan los nitratos de bario y estroncio del nitrato de calcio por el alcohol y eter, como se describe al hablar del dosaje del estroncio y luego se observa el espectro.

Para todas las observaciones espectroscópicas y muy especialmente para la del bario, conviene sustituir la llama del común mechero de Bunsen con gas de alumbrado, por un pequeño pico de vidrio con una punta de platino, donde se hace arder la llama del hidrógeno seco proveniente de un aparato de Kipp con ácido sulfúrico ó de un gasómetro. Se consigue de este modo eliminar un espectro verdoso proveniente del gas y del mechero que se superpone á los espectros que aparecen en esa región.



### Observaciones generales sobre la marcha cualitativa

Este análisis cualitativo de las aguas, podría llamarse, más bien, investigación de los elementos no comunes, pues algunos cuerpos como el sodio, potasio, calcio, magnesio, silicio, cloro y carbonatos, no se investigan, especialmente en esta marcha sistemática, por cuanto su ausencia es excepcional y su investigación se efectúa aisladamente sólo cuando la marcha cuantitativa lo indicara como necesaria.

Algunos otros elementos, en cambio, se encuentran raramente ó en cantidades muy pequeñas: estaño, plomo, cobre, titanio, bario, rubidio, cesio; sin embargo, en las aguas embotelladas es frecuente la presencia del cobre y algo menos la del plomo, que probablemente provienen de las cañerías de los establecimientos donde estas aguas se elaboran.

He encontrado cobre en las siguientes aguas que se expenden en el comercio:

Rhens.....	por litro	Vestigios
Lévico (fuerte).....	» »	grs. 0,0256
Corallo.....	» »	» 0,00012
Serrana.....	» »	» 0,0005
Kristaly.....	» »	» 0,0003
Vals St. James.....	» »	» 0,0002
Rosbach.....	» »	» 0,00025
Insalus.....	» »	» 0,0002
Kalsbec.....	» »	» 0,0004
Burlada.....	» »	» 0,0001
Goslar .....	» »	» 0,00015

Otros cuerpos, tales como el litio, arsénico, estroncio, fluor, amonio se encuentran con marcada frecuencia, sobre todo el litio, siendo las cantidades generalmente pequeñas.

Según el doctor Casares Gil (1), la presencia del fluor en las aguas minerales es mucho más frecuente de lo que generalmente se cree, debido á los métodos defectuosos para la determinación de este elemento.

Respecto á los reactivos y las manipulaciones, se requiere, naturalmente, la mayor escrupulosidad, siendo muchas reacciones tan sensibles que la comprobación previa de los reactivos se hace necesaria. Al adquirirlos en el comercio se requieren los productos especiales para análisis y en muchos casos especiales para determinadas reacciones.

---

(1) JOSÉ CASARES GIL, *Über das Vorkommen beträchtlicher Mengen von Fluor in vielen Mineralwassern der Pyrenäenkette und im Geyser des Yellowstone Parkes*, en «Zeitschrift für Analytische Chemie».

## **Análisis químico cuantitativo**

### **Sulfatos**

50, 100 ó 500 cc. de agua se evaporan en una cápsula preferentemente de platino, hasta casi sequedad; se insolubiliza la sílice atacando dos veces con ácido clorhídrico, llevando á sequedad y filtrando como se describe en la página (sílice).

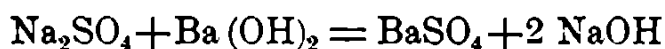
Se agrega al líquido unas gotas de heliantina, se acidifica débilmente con ácido clorhídrico (más ó menos 1 cc. cada 300 cc. de líquido) y se precipita gota á gota con cloruro de bario hirviendo; se hierve, se filtra en papel S. & S. y se lava con agua hirviendo. Esta precipitación de sulfatos no deberá nunca efectuarse en líquido muy salino, pero sí en líquido diluído para evitar la oclusión de las sales alcalinas por el sulfato de bario; además la precipitación con cloruro de bario debe ser hecha gota á gota, para evitar que el sulfato de bario, al formarse, encierre cloruro de bario. El precipitado se seca, se calienta en cápsula tarada y se pesa.

### **Sodio y potasio**

Se evaporan á sequedad de 100 á 1000 cc. de agua acidulada con ácido clorhídrico, se filtra, lava y se precipita el líquido filtrado con cloruro de bario y solución saturada de hidrato bórico, para eliminar los sulfatos y el hidrato de magnesio. Se filtra (al vacío si el precipitado es abundante, por ser gela-

tinoso) y se lava con agua hirviendo. El líquido filtrado se precipita con carbonato de amonio, oxalato de amonio y amoniaco, se deja depositar y se filtra. Se evapora el filtrado en una cápsula de platino, se expulsan las sales amoniacaes cubriendo la cápsula con un vidrio de reloj y calentando suavemente con un mechero, hasta que termine de decrepitar; se saca entonces el vidrio de reloj, se continua la lenta calefacción, hasta que ya no produzca humos de sales amoniacaes, teniendo cuidado de no alcanzar nunca la temperatura del rojo. Conviene entonces disolver en agua y repetir la precipitación con hidrato de bario, etc., para eliminar la pequeña cantidad de magnesio que siempre escapa á la reacción de aquel reactivo en la primera precipitación. En esta segunda operación se usarán pequeñas cantidades de reactivos; se evapora en la cápsula de platino tarada, y se calcina de nuevo como se ha dicho anteriormente.

Si el residuo fuera algo carbonoso, se disolverá en agua acidulada de ácido clorhídrico; se filtra, se lava, se evapora nuevamente y se pesa. Se obtiene así la suma de cloruro de sodio y de cloruro de potasio. Debe observarse que si no se efectuara la previa precipitación de los sulfatos con cloruro de bario, éstos serían precipitados por el hidrato de bario y si se tratara de sulfatos alcalinos darían origen á hidratos de las mismas bases; por ejemplo:



Estos, en el curso de la operación dan origen á carbonatos de sodio y de potasio, que si no se tratan con agua clorhídrica, como se señaló anteriormente, causan los errores consiguientes en los cálculos. El residuo obtenido de cloruros de sodio y de potasio, se disuelve en agua y si su peso excede de 0,2, se diluye á un volumen determinado, del cual se toma una parte alícuota que se aproxime á dicha cifra. Se adiciona de, más ó menos, 0,5 grs. de cloruro de platino y se evapora lentamente

hasta casi sequedad. Se agrega alcohol, se deja depositar una hora, por lo menos, (para que el cloroplatinato de potasio precipite bien, mientras que el cloroplatinato de sodio queda disuelto) se filtra, se lava con alcohol y se seca á la estufa. Se lava entonces el precipitado con agua hirviendo que disuelve el cloroplatinato de potasio, recogiendo el líquido en cápsula tarada; se evapora, se seca á 130° y se pesa, deduciendo el cloruro de potasio, por el cloroplatinato de potasio obtenido. Por diferencia se obtiene el cloruro de sodio. Si el agua contuviera una cantidad no despreciable de litio será necesario descontarle además el cloruro de litio correspondiente, por comportarse como tal durante esta marcha.

### **Dosaje de sílice, hierro, aluminio, fosfatos, calcio, estroncio y magnesio**

La cantidad de agua sobre la cual se debe efectuar estas operaciones se adaptará, como ya se dijo, á la cantidad total disponible, así como á la composición del agua.

En general, puede decirse que se evaporarán de 1 á 5 litros en una cápsula que será de platino, siempre que se disponga de una de dimensiones convenientes; en caso contrario, se usará de plata ó de porcelana (1). La evaporación puede hacerse á fuego directo, teniendo cuidado de evitar las proyecciones que se producen, especialmente cuando por la índole y la cantidad de las sales contenidas en el agua, éstas precipitan y se adhieren en el fondo de la cápsula.

**SÍLICE.**—Terminada la evaporación, que no es necesario llevar hasta completa sequedad, se cubre la cápsula con un

---

(1) Usando de porcelana, no se podrá tomar en cuenta la sílice y el aluminio.

vidrio bien limpio y por un intersticio lateral se hace caer en la cápsula ácido clorhídrico 1/1 hasta que termine la efervescencia; se lava, entonces, bien el vidrio con agua destilada, haciendo caer las aguas del lavaje en la cápsula; una vez asegurado que todo el residuo ha sido atacado por ácido clorhídrico se lleva la cápsula á baño maría hasta sequedad completa, luego se seca á la estufa á 120° para insolubilizar bien la sílice, se repite el ataque clorhídrico sin llevar, sin embargo, á la estufa para evitar una posible recombinación del anhídrido silícico; se diluye entonces con ácido clorhídrico al 1/5 y después de engrasar suavemente los bordes de la cápsula con vaselina, se filtra sobre papel Schleicher & Schüll. La cápsula y el precipitado serán lavados cuidadosamente con ácido clorhídrico al 1/5 y si el agua fuera rica en sulfato de calcio, lo cual podrá observarse enseguida por la abundancia del precipitado, se persistirá largamente en el lavaje con ácido clorhídrico 1/5 para disolver el sulfato de calcio. Es conveniente, sin embargo, en este caso, no mezclar estos líquidos de lavaje con el primer filtrado, pues el sulfato cálcico causará bastantes molestias en las operaciones subsiguientes.

El precipitado se seca, se calcina en cápsula de platino tarada y se pesa. Enseguida se procede á determinar la pureza de la sílice por medio del ácido fluorhídrico. Para esto se adiciona al precipitado en la misma cápsula ácido fluorhídrico, el cual transforma la sílice en fluoruro de silicio gaseoso. Se lleva luego á sequedad, se calcina y se pesa nuevamente. Quedarán ahora en la cápsula los óxidos metálicos que impurificaban la sílice, los cuales serán descontados de la anterior pesada.

Si se carece de ácido fluorhídrico se usará fluoruro de amonio y ácido sulfúrico. Estos reactivos serán previamente comprobados en blanco. Si el residuo del ataque fluorhídrico fuera de alguna consideración, se lo atacaría después de pesado con

ácido clorhídrico y se adicionaría al líquido que corresponde al párrafo siguiente.

HIERRO, ALUMINIO Y FÓSFORO.—El líquido filtrado de la sílice se adiciona de cloruro de amonio y se agrega con cuidado amoníaco, hasta ligero exceso (para observar esta reacción se colocarán en el líquido unas gotas de heliantina) se deja hervir suavemente un momento, se filtra sobre papel S. & S. y se lava con agua destilada. El líquido filtrado se guarda. El precipitado será enseguida disuelto por lavaje con HCl 1/5, recogiendo el líquido en un pequeño frasco. Será entonces nuevamente precipitado con amoníaco para separar el hidrato de hierro, el hidrato de aluminio y los fosfatos, del óxido de calcio de manganeso y de magnesio absorbidos en la precipitación; se filtra el líquido, se agrega al que se obtuvo en la primera precipitación con amoníaco para luego dosificar el manganeso, calcio, estroncio y magnesio. El precipitado obtenido ahora con amoníaco se disolverá enseguida con HCl al 1/5 y se completará el volumen del líquido á 100 cc. con agua.

50 cc. de los 100 cc. anteriores, son alcalinizados con amoníaco, hervidos, filtrados en S. & S., lavado el precipitado con agua, secado, calcinado y pesado, dándonos la suma del óxido de hierro, del óxido de aluminio y del anhídrido fosfórico.

El doble de esta cantidad representará dichos componentes en la cantidad de agua en que se operó. En los 50 cc. restantes será dosado el hierro y el fósforo como sigue: Se le agregan en un Ehrlemmeyer de 100 cc. más ó menos, 5 cc. de ácido sulfúrico concentrado, se calienta á baño de arena hasta completa expulsión del HCl, se deja enfriar, se diluye con agua destilada, se agrega dos ó tres granallas de zinc purísimo (deberá comprobarse previamente en blanco, la ausencia de hierro) se cubre el frasco con un cristalizador invertido ó mejor con un vaso de precipitación y se abandona de un día para otro, para hacer completa la reducción. Se decanta entonces el líquido á

otro frasco operando con rapidez, se lava el primer frasco y el zinc restante con agua destilada hervida y de una bureta anteriormente preparada, se agrega permanganato potásico N/80 hasta coloración débilmente rosada persistente. Cada cc. de este reactivo corresponde á grs. 0,0010 de óxido férrico y á gramos 0,0007 de hierro.

Al líquido restante de esta operación se agrega más ó menos 5 cc. de ácido nítrico, 10 cc. de nitrato de amonio al 25 o/o y 10 cc. de molibdato de amonio al 3 o/o y se hace hervir suavemente 10 minutos; si al cabo de este tiempo no se produce ni precipitado ni color amarillo, no hay fosfatos; si aparece color, solamente habrá vestigios; si hay precipitado, se filtra y lava con agua nítrica y nitrato de amonio; se disuelve el precipitado en amoníaco, se acidifica con HCl, se agrega mezcla magnesiada, se calienta, agrega amoníaco y el precipitado que se habrá formado al día siguiente se tratará como el fosfato amónico magnésico al hablar del magnesio. Del peso del pirofosfato de magnesio se deducirá el anhídrido fosfórico. Este resultado deberá ser igualmente duplicado para tener la cantidad total (1). La suma de óxido de fierro, más el anhídrido fosfórico restada del peso del precipitado (óxido férrico, óxido de aluminio y anhídrido fosfórico) anteriormente obtenido, nos dará el óxido aluminio.

ÓXIDO DE MANGANESO.—En el líquido amoniacal filtrado al principio de la operación anterior, se dosará el manganeso por la adición en frío de agua de bromo y calefacción á baño maría, durante varia horas. Si existe manganeso, la adición del mencionado reactivo producirá un tinte pardo en el líquido, que

---

(1) En aguas especiales en que el ácido fosfórico es abundante, sucederá al precipitar el fierro, aluminio y fósforo, que si las cantidades de Fe y Al no son suficientes para  $P_2O_5$ , este se combinará con el CaO hasta precipitar por completo. En este caso se tomará cuenta para las correcciones necesarias.



si el porcentaje del metal es elevado, degenera poco á poco en un precipitado parduzco de hidrato de manganeso. Se filtra, lava, calcina en crisol de porcelana tarado y se pesa como óxido de manganeso ( $Mn_3 O$  ).

ÓXIDO DE CALCIO.—La filtración del hidrato de manganeso da un líquido que sirve para determinar el calcio y el magnesio. Teniendo en cuenta, sin embargo, que son más abundantes que los anteriores, en la generalidad de los casos, conviene sobre todo cuando se haya operado en más de un litro ( y aun en este caso si el agua es muy calcárea) tomar una parte solamente; para esto se completará el volumen del filtrado en un matríz aforado y con pipeta se tomará, por ejemplo, la décima parte. Esta fracción se coloca en un frasco de Erlemmeyer, se adiciona de ácido oxálico en exceso, se calienta y poco á poco se alcaliniza lentamente con amoníaco; se hierve un momento, se filtra el oxalato de calcio formado en S. & S., y se lava con agua ó mejor con solución de oxalato de amonio 1 o/o para facilitar la disolución del oxalato de magnesio absorbido por el precipitado. Se seca, se calcina, se transforma en sulfato de calcio por adición de ácido sulfúrico, se calcina nuevamente hasta completa expulsión de ácido sulfúrico y se pesa. Esta pesada corresponde á la suma del sulfato de calcio, sulfato de estroncio y sulfato de bario si lo hubiera, en la décima parte del agua usada.

ÓXIDO DE ESTRONCIO.—Las 9/10 partes restantes del líquido del manganeso se utilizan ahora para la determinación del estroncio precipitando con carbonato de amonio la suma de las sales térreas. El abundante precipitado que se forma es filtrado al vacío sobre un embudo con disco de porcelana, se lava con agua el frasco y precipitado y se disuelve este último con ácido nítrico 1/1 recogiendo el líquido en un Erlemmeyer de 100 cc.

La solución nítrica se concentra hasta consistencia siruposa,

completándose entonces la desecación completa por medio de una corriente de aire seco y sumergiendo el frasco en baño de parafina ó de arena cuya temperatura oscile alrededor de 150°. Terminada la desecación se cierra bien el frasco, se deja enfriar y se agrega una mezcla de alcohol absoluto y éter anhidro en partes iguales, se tapa con un corcho y se agita de vez en cuando para facilitar la solución del nitrato de calcio. Al siguiente día se observará si el líquido alcohólico está enturbiado por un precipitado; éste debe estar constituido en su mayor parte por nitrato de estroncio y para purificarlo y dosarlo se filtra; se lava con mezcla etero-alcohólica hasta que el líquido que filtre no dé residuo sobre una lámina de platino. El precipitado se seca en la estufa, se disuelve el nitrato de estroncio con agua hirviendo por lavaje, recibiendo el líquido en una cápsula tarada; se agrega algunas gotas de ácido sulfúrico para transformar en sulfato, se evapora, calcina y pesa el sulfato de estroncio. Para tener en el total del agua usada se le adiciona el 10 o/o de la pesada obtenida. La presencia del bario en cantidades dosables que acompañaría al estroncio es sumamente rara; por lo cual prescindo de describir el método. El sulfato de estroncio calculado por mil se resta de la suma de sulfato de calcio más sulfato de estroncio anteriormente obtenida y calculada también por litro, para tener el sulfato de calcio.

ÓXIDO DE MAGNESIO.—Al filtrado del oxalato de calcio se agrega en caliente y después de haberlo acidulado débilmente con ácido clorhídrico, fosfato de amonio, se pone una ó dos gotas de indicador y siempre en caliente, se alcaliniza gota á gota con amoníaco; obtenida la reacción se agrega un fuerte exceso de dicho reactivo y se abandona cubierto de un día para otro (1), se filtra en S. & S., se limpia las paredes del vaso

---

(1) El precipitado debe formarse lentamente y cristalino. Si se forma grumoso se disolverá nuevamente en HCl y se repetirá la precipitación hasta obtener el fosfato de magnesio en la forma deseada.

con varilla y goma, se lava con agua amoniacal 1:3, se seca, calcina en crisol de porcelana hasta color blanco adicionando ácido nítrico si es necesario y se pesa. El pirofosfato de magnesio obtenido se calcula por litro.

### Litio

La determinación de este elemento que generalmente se lo halla en pequeñas cantidades presenta sin embargo gran importancia desde el punto de vista médico.

Desgraciadamente las dificultades que se presentan para realizar esta determinación son considerables y se deben principalmente á la pequeña cantidad de litio en relación á las demás bases no habiendo un reactivo cuantitativo netamente especial para dicho cuerpo. Se preconiza como métodos para el desaje del litio el de Rammelsberg, el de Gooch, el de Meyer y finalmente el espectroscópico.

Los cuatro métodos los he ensayado sucesivamente en los análisis efectuados en el Instituto de Química del Departamento Nacional de Higiéne, y mi opinión respecto á la adaptabilidad de dichos métodos al caso de aguas minerales, es la siguiente:

a) El método de Rammelsberg se funda en la solubilidad del cloruro de litio en una mezcla de alcohol absoluto y éter saturados de gas HCl, á diferencia de los cloruros de sodio y de potasio que son prácticamente insolubles. Se evapora entonces una cantidad de agua conveniente, se elimina la sílice, los sulfatos, el fierro, el aluminio, calcio y magnesio, se evapora á sequedad, se calcina suavemente para expulsar las sales amoniacales, todo en igual forma que lo que ya fué detallado en el dosaje de sodio y potasio, enseguida se procede á la extracción del cloruro de litio por la mezcla de alcohol, éter y HCl, hasta que

una fracción evaporada y examinada al espectroscopio no acusa la presencia de litio. El líquido de la extracción se evapora y el residuo de cloruro de litio se transforma en sulfato de litio.

He observado para este método los inconvenientes que siguen:

1.º Que siendo considerable la volatilidad del cloruro de litio, ocurren fácilmente pérdidas sensibles, sobre todo en la calcinación para expulsar las sales amoniacales.

2.º Que siendo los cloruros de fierro, manganeso, calcio, estroncio y magnesio, también solubles en el reactivo indicado, resulta que es necesario cuidar muy bien la eliminación de dichas bases.

3.º El uso desagradable del ácido clorhídrico concentrado.

4.º El largo tiempo necesario para la operación total.

b) El método de Gooch, que ensayé luego, presenta el inconveniente citado en el párrafo 1.º para el de Rammlesberg, por cuanto la extracción con el alcohol amílico se efectúa sobre la solución de cloruros de sodio, potasio y litio, es decir después de haber eliminado todas las demás sales por los métodos comunes que requieren una serie de evaporaciones y calcinaciones.

El uso del alcohol amílico es además sumamente desagradable y dañino, resultando para cada operación, si no se dispone de una campana con un buen tiraje, un dolor de cabeza seguro para dos días.

Pero la mayor dificultad que puede observarse al practicar el método de Gooch es, seguramente, la extracción propiamente dicha, dificultad que se debe á las incrustaciones de cloruro de sodio y de cloruro de potasio que se depositan en el frasco por la evaporación del disolvente, agua, y que no obstante la actividad que se imprime á la evaporación por medio de una corriente de aire, producen frecuentes sobresaltos ocasionando

pérdidas por proyecciones del líquido por el tubo de salida, además de poner en peligro la existencia del frasco y por consiguiente la operación.

c) El tercer método es el de N. Meyer que consiste en separar el litio del sodio y del potasio por precipitación con fosfato sódico y soda. Presenta el mismo inconveniente que el que se citó para los métodos anteriores referente á la dificultad de obtener la suma de los cloruros de litio, sodio y potasio sin pérdidas del primero de ellos. Además si la cantidad de litio es muy pequeña puede resultar que la proporción de impurezas, ya sea por la solubilidad de hidrato de magnesio ó por la del oxalato de calcio ú otras circunstancias, se haga considerable.

d) Finalmente he adoptado el método espectroscópico (1).

Este procedimiento que, naturalmente, no puede retenerse como exacto, presenta, sin embargo, ventajas que, á mi parecer, lo hacen preferible á los anteriormente citados para los análisis de aguas minerales.

En primer lugar satisface más la conciencia personal por cuanto se opera con un carácter bien diferencial y especial de litio, tal como lo es el espectro. En segundo lugar se elimina una larga serie de causas de errores, como son el gran número de reactivos y operaciones necesarias en los métodos citados y, por consiguiente, el dosaje se reduce á una ó dos horas de trabajo; pudiendo una vez determinada la sensibilidad del aparato, hacerse varias determinaciones seguidas en poco tiempo.

El método se basa en la comparación del espectro producido, por el litio de agua que se analiza, con el de una solución tipo diluídas ambas hasta el punto en que el espectro es apenas visible, y relacionar entonces las concentraciones. Sin embargo las causas de error son considerables, debiéndose notar como

---

(1) G. ABATTI. *Sesto congresso internazionale di chimica applicata*, 1, 244, Roma, 1907.

principal la que se debe al resplandor producido en el aparato por otros espectros más luminosos y sobre todo el del sodio. Para eliminar estas causas de error se han propuesto varias modificaciones entre las que citaré las siguientes: *a)* interponer entre el colimador y el mechero de emisión una cubetita de vidrio con solución de permanganato de potasio, la que absorbe los rayos más intensamente luminosos, siendo en cambio transparente á los rayos rojos; *b)* hacer uso de espectroscopios en los cuales existe una rendija móvil situada en el tubo del ocular en el punto donde se forma la imagen del espectro; por medio de esta rendija, cuyo ancho se gradúa por medio de un tornillo, es posible aislar la raya del litio; *c)* adicionar á la solución tipo las sales necesarias para tener una solución de composición igual á la del agua en estudio con lo cual se efectúa la comparación en condiciones más semejantes.

He experimentado estos procedimientos y me parece justo hacer las siguientes objeciones:

1) Para que el permanganato absorba por completo la luz del sodio, es necesario que se halle en solución bastante concentrada tanto más cuanto mayor sea el sodio contenido. Por otra parte la solución de permanganato de potasio no es completamente transparente al espectro del litio, resultando de allí que la operación es tanto menos sensible cuanto mayor es la concentración del reactivo. 2) El método de aislar el espectro resulta más fácil en la teoría que en la práctica, pues las inevitables reflexiones en el interior de los tubos hacen que si la cantidad de sodio es algo elevada, el resplandor producido por las radiaciones de este metal invadan todo el espectro debilitando la sensibilidad del litio. 3) El hacer la solución tipo de comparación semejante al agua tiene la ventaja de igualar las causas de error, pero no evita la disminución de la sensibilidad, complicando, por otra parte, la operación.

En resumen, se obtendrá en el espectroscopio los mejores resultados cuando se puedan combinar los tres métodos.

### Amoniaco

Siendo este dato de mucha importancia para señalar el grado de contaminación de un agua, es necesario efectuar la separación del amoníaco salino y del amoníaco albuminoide que se obtiene por oxidación de materias orgánicas nitrogenadas. Siendo estas últimas sustancias generalmente de origen animal, queda resuelto prácticamente por este lado el problema de la clasificación de las materias orgánicas.

Se opera por el método Wanklin-Chappmann y Smith.

500 cc. de agua se colocan en un balón de un litro ligado á un refrigerante descendente; se alcaliniza con carbonato sódico y se destilan 300 cc. de líquido, en los cuales se dosa colorimétricamente el amoníaco salino.

Se deja enfriar el líquido del balón y se le agregan 50 cc. de una solución de permanganato al 8 o/oo en hidrato de potasio al 200 o/oo. Se renueva la destilación durante un cuarto de hora recogiendo el líquido en tres probetas de 50 cc.

Conviene, sin embargo (1), continuar la destilación hasta que el reactivo de Nessler no acuse pasaje de amoníaco.

A cada probeta se le agrega 2 cc. de R. de Nessler, efectuando la comparación del color obtenido en el colorímetro ó en su defecto en las columnas de Helner.

### Hidrógeno sulfurado

Puede encontrarse este cuerpo en las aguas al estado de hidrógeno sulfurado libre ó de sulfuros y polisulfuros, siendo posible, también, la presencia de tiosulfatos.

---

(1) F. MALMÉJAC.—Loc. cit.

Debido á la fácil oxidación de los tres primeros su determinación debe ser hecha en el manantial, sin lo cual carece de valor, salvo que se tomen precauciones especiales en la toma de la muestra.

Se recurre á la iodometría con los artificios que á continuación se detallan para la separación. En primer lugar, las soluciones, tanto la de iodo como la de hidrógeno sulfurado deben ser diluídas, pues de lo contrario hay formación de ioduro de

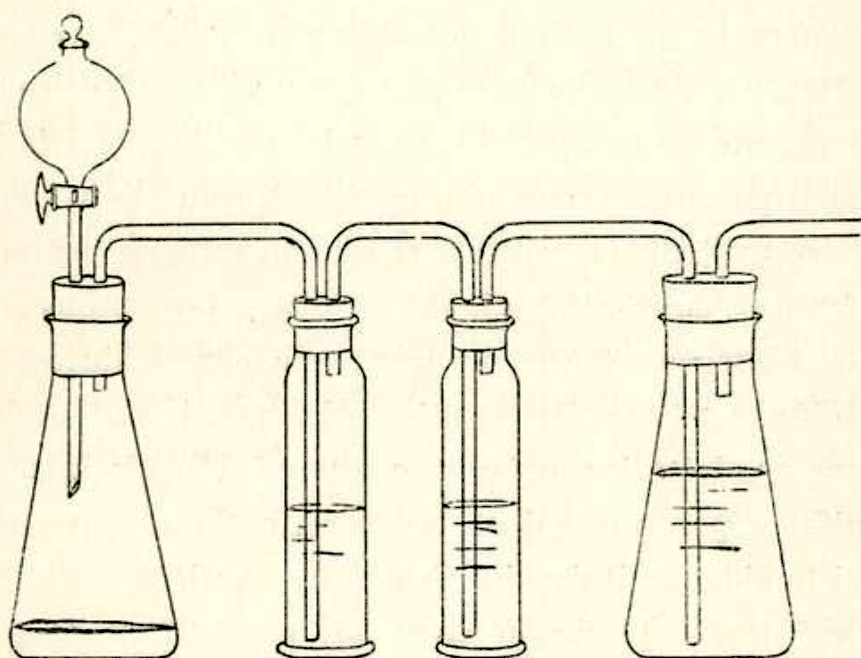


Fig. 6.

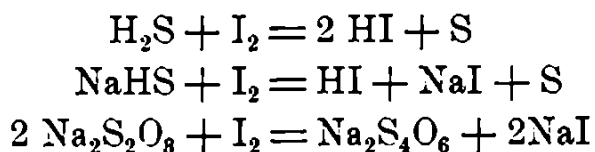
azufre que hace indeciso el término de la reacción. La concentración conveniente del iodo es la de la solución N/50.

*Azufre total.* (1).—Para el dosaje citado se colocan 50 cc. de iodo N/50 en un frasco de Erlenmeyer y con una pipeta se le agregan 100 cc. del agua. Se titula entonces el exceso de iodo con hiposulfito sódico N/50. El iodo absorbido por los 100 cc. usados, corresponde al azufre según las siguientes reacciones

---

(1) Exclusión hecha de los sulfatos.





es decir dos de iodo para uno de azufre.

*Hidrógeno sulfurado libre.* — Se toman ahora 100 cc. del agua y se colocan en un Erlemmeyer donde son sometidos á una corriente de hidrógeno puro para desalojar el hidrógeno sulfurado libre.

Se utiliza un aparatito como la figura 6 compuesto de un Erlemmeyer de 100 cc. con tubo á bromo y tubo de desprendimiento para la producción del hidrógeno y dos lavadores de 50 cc., uno con permanganato potásico y ácido sulfúrico y luego con hidrato de potasio (1). Cuando se note que á la salida del frasco no aparece más hidrógeno sulfurado (con papel de plomo) se titulará nuevamente el líquido restante con el iodo. La diferencia entre el dosaje del S total y esta titulación, expresa el hidrógeno sulfurado arrastrado por el hidrógeno.

*Tiosulfatos.*—100 cc. de agua se adicionan de sulfato de cadmio, que precipita los sulfuros en general dejando intactos los hiposulfitos; por consiguiente se filtra, se lava el precipitado y en el líquido se titulan los tiosulfatos con iodo.

*Polisulfuros.*—Queriendo dosar los polisulfuros se precipitará todo el azufre como sulfuro de plata con amoníaco y nitrato de plata N/10 y se titula el exceso después de filtrar el precipitado formado. La diferencia entre el azufre hallado por esta operación y el de hidrógeno sulfurado libre y combinado que se deduce por las operaciones anteriores nos dá el S en exceso, es decir de los polisulfuros.

*Sulfuros.*—El hidrógeno sulfurado de sulfuros se deduce por diferencia y por las operaciones anteriores.

---

(1) Antes de hacer burbujear el hidrógeno en el agua que se analiza, se tendrá especial cuidado de haber expulsado por completo el aire del frasco.

### Anhidrido carbónico total, libre y combinado

*Anhidrido carbónico total.*—En un frasco de tapa esmerilada de capacidad de 100 hasta 250 cc. (según la riqueza en anhidrido carbónico) se coloca 1/10 de su volumen de solución saturada de cloruro de bario, se le adiciona de igual volumen de amoníaco concentrado, se tapa y se tara. Si la muestra se toma en el manantial, se sumerge el frasco semitapado en el agua hasta que haya penetrado en él una cantidad conveniente de agua, cuidando de no llenarlo por completo para evitar la salida del carbonato de bario formado; se tapa bien y se lleva al laboratorio, donde se pesa de nuevo.

Tratándose de aguas embotelladas se procederá de diferente modo, según se trate de aguas cargadas de anhídrido carbónico libre, es decir, efervescentes, ó de aguas que no lo sean. En el segundo caso se toma con una pipeta 100 á 200 cc. del agua y se echan en el Erlemmeyer con cloruro de bario amoniacal, formándose así carbonato de bario con pérdidas despreciables de anhídrido carbónico libre. En el primer caso, no pudiéndose operar como anteriormente debido á que las pérdidas de  $\text{CO}_2$  serían muy considerables, se opera como sigue: al frasco del cloruro de bario se le aplica un tapón de goma atravesado por un tubo que llega al fondo y otro corto para la salida del aire; el primer tubo se une con goma á un tirabuzón hueco interiormente, para gases, que se introduce en el corcho de la botella, manteniendo ésta en posición horizontal; hecho esto se abre la canilla del saca-corchos, siempre con la botella invertida ó acostada de modo que la presión de los gases expulsa una cantidad de agua que se limita cerrando la llave al momento deseado y se pesa; la diferencia entre la tara y esta pesada indica la cantidad de agua en que se opera. De este modo el agua penetra directamente en la mezcla absorbente y todo el  $\text{CO}_2$

queda retenido como carbonato de bario insoluble. Se comprende que la cantidad de cloruro de bario y amoníaco será proporcionada á la riqueza en anhídrido carbónico del agua.

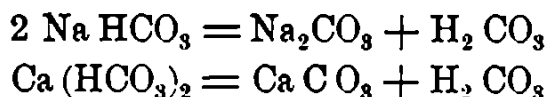
Obtenida de este modo la absorción del anhídrido carbónico en forma de un precipitado, se procederá á la titulación. Para esto se utiliza el método volumétrico ó gravimétrico según que se trate de pequeñas ó grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ .

En el primer caso se decanta el líquido del carbonato de bario en un filtro de pliegues, operando rápidamente y tapando cada vez para evitar en lo posible la absorción del anhídrido carbónico del aire; se echa luego el precipitado sobre el filtro y se lava frasco y precipitado con agua hervida.

Se procede entonces á titular la alcalinidad total del precipitado como en el párrafo así encabezado, con la diferencia de substituir el ácido sulfúrico N/10 con ácido clorhídrico N para evitar el ataque imperfecto que efectuaría el primero por formación de sulfato de calcio. El  $\text{HCl}$  empleado en esta saturación corresponderá al  $\text{CO}_2$  existente en la cantidad de agua usada.

Para proceder por pesada se hace necesario el uso del aparato Fresenius-Classen. (Véase Treadwel. *Chimica Analitica*. Tomo II, pág. 292.)

*Anhídrido carbónico combinado y semicombinado.*—Se entiende por anhídrido carbónico combinado aquel que se halla directamente unido á las bases formando sales neutras. Y se llama anhídrido carbónico semicombinado á aquel que se halla agregado al carbonato neutro para formar el carbonato ácido ó bicarbonato, teniendo en cuenta que todo bicarbonato puede considerarse como la combinación de una molécula de carbonato neutro y una de ácido carbónico.



Las aguas contienen generalmente las bases carbonatadas al estado de bicarbonatos; difícilmente como carbonatos neutros. Hacen excepción como es natural las aguas de fuentes termales que, en caliente, pierden parte del  $\text{CO}_2$  semicombinado.

Para la determinación del anhídrido carbónico combinado y semicombinado es necesario tener en cuenta la forma como el agua se comporta con los indicadores según se vió en los cuadros sinópticos de página 12. Si la fenolftaleína presentaba reacción ácida se deduce la presencia de bicarbonatos y la usencia de carbonatos, debiendo ser por consiguiente igual el  $\text{CO}_2$  semicombinado y el combinado. Restando entonces de la alcalinidad total (en ácido sulfúrico) el ácido sulfúrico que equivale á los silicatos y sulfuros presentes, tendremos el que equivale al  $\text{CO}_2$  combinado.

Una cantidad igual corresponderá en este caso al  $\text{CO}_2$  semicombinado.

*Anhídrido carbónico semicombinado.*—Si el agua contiene carbonatos neutros, es decir que la fenolftaleína acusaba reacción alcalina, no es posible que contenga anhídrido carbónico libre, por consiguiente restando del anhídrido carbónico total, el combinado, obtendremos el semicombinado.

*Anhídrido carbónico libre.*—Se deduce por diferencia entre el  $\text{CO}_2$  total y la suma del combinado y semicombinado. En el caso de tratarse de aguas muy efervescentes (embotelladas) conviene conducir antes la mayor parte del  $\text{CO}_2$  libre al aparato Fresenius-Classen por medio del sacacorcho hueco ó operar como en el párrafo del  $\text{CO}_2$  total.

Para aguas poco ricas en  $\text{CO}_2$  libre puede operarse por el método Pettenkoffer-Trillich para dosar el  $\text{CO}_2$  libre y semicombinado. Se opera con 45 cc. de solución titulada de hidrato de bario que se colocan en matríz aforado de 150 cc. con 5 cc. de solución de cloruro de bario y se completa á 150 cc. con el agua que se analiza; se agita, se deja 12 horas, se saca con

una pipeta 50 cc. de líquido límpido en los que se dosa la alcalinidad excedente con ácido oxálico N/10 y fenolftaleína. Por la cantidad de hidrato de bario precipitada en los 150 cc. de líquido se deduce la cantidad de  $\text{CO}_2$  libre y semicombinado existentes en 100 cc. de agua.

### Nitratos

Un dosaje preciso de los nitratos se efectúa por medio del método Schlösing-Grandeau, que consiste en reducir dichas sales al estado de óxido de nitrógeno (NO) por medio del cloruro ferroso en solución clorhídrica y midiendo el volumen de gas desprendido (1).

Debe sin embargo tenerse en cuenta que el hidrógeno sulfurado dificulta la reacción (2) falseando los resultados, pues transforma los nitratos en amoníaco. Lo mismo sucede con el anhídrido arsenioso.

Queriendo operar con un método más rápido, aunque menos exacto, se eligirá el de Grandval y Lajoux.

Si el agua no contiene sino muy pocos cloruros, 10 cc. de agua se evaporan á sequedad se tratan con reactivo fenol-sulfúrico recién preparado, se diluyen y alcalinizan con amoníaco completando el volumen á 100 cc. El color amarillo obtenido en presencia de nitratos, se compara en el colorímetro con el que se obtiene con una solución tipo en iguales condiciones.

Si el agua contiene cloruros en cantidad algo notable, se hace necesaria su eliminación por medio del óxido de plata húmedo. Una solución concentrada de nitrato de plata se precipita con

---

(1) TREADWELL *Trattato di chimica analitica*, II, 352. Milano, 1907.

(2) O. RUFF E. GERSTEN *Bull. Soc. Chim. France*, XI, XII, 466. París, 1912.

hidrato de sodio en exceso, se lava repetidas veces por decantación hasta que las aguas de lavaje no reaccionen con difenilamina y ácido sulfúrico. Obtenido así el óxido de plata húmedo se colocan 10 cc. de esa papilla en una probeta con tapa, se le agregan 90 cc. de agua, se agita á menudo y luego de dejado en contacto un día se toman 10 cc., del líquido claro y se opera como en el caso anterior, con la precaución de agregar al resultado 10 o/o por la dilución efectuada (1).

### Nitritos

El reactivo de Griess al  $\alpha$ -naftilamina (2) con la modificación de Ilosway, es el preferido para esta investigación, por ser reactivo exclusivamente de los nítritos y por poseer una sensibilidad extrema. A 90 cc. de agua se le añaden 10 cc. de reactivo y se calienta en un baño maría á más ó menos 80°. La aparición de color rosado acusa la presencia de nítritos por formación del ácido aminonaftilazobenzenesulfónico.

Comparando en el colorímetro dicho líquido con el obtenido en idénticas condiciones con una solución titulada de nítrito de sodio puede efectuarse su dosaje á condición de operar con rapidez, pues la materia colorante citada cambia lentamente de color (3).

---

(1) Véase además *Bull. Soc. Chim. France* VII, VIII, 449. París, 1910.

(2) TREADWELL *loc. cit.* II, 261.

(3) Para otros métodos véase:

E. RUPPY y F. LEHMAN. *Bull. Soc. Chim. France* XI, XII, 118. París, 1912.

A. WITHERS y B. J. RAY. *Bull. Soc. Chim. France* XI, XII, 118. París, 1912.

J. TILLSMANS y W. SUTTHOFF. *Bull. Soc. Chim. France* XII, XII 380 París, 1912.

## Fluor

La presencia de dicho elemento se demuestra ó se determina cuantitativamente por el procedimiento siguiente: Uno ó más litros de agua se concentran en reacción alcalina, se agrega cloruro de calcio en solución concentrada, se hierve, se filtra, se lava hasta que se hayan eliminado todos los cloruros. Se seca el precipitado que contiene entre otras sales todo el fluor como fluoruro de calcio, se calcina, se trata con ácido acético para disolver los carbonatos, se evapora á sequedad, se disuelve en agua caliente los acetatos y se filtra, lavando bien el precipitado hasta desaparición completa de los cloruros, se calcina (1). Se mezcla íntimamente con anhídrido silíceo puro en polvo y se ataca con ácido sulfúrico concentrado en el aparato de Penfield. (Treadwel. *Chimica Analitica Cuantitativa*, pág. 371) recogiendo el fluoruro de silicio en solución alcohólica de cloruro de potasio donde dará lugar á la formación de ácido silíceo y fluosilicato de potasio insolubles y HCl. Por la acidez puesta en libertad puede dosarse el fluor (2).

## Cloruros

He usado siempre el método de Mohr por haberlo constatado bueno por ensayos comparativos con el procedimiento gravimétrico.

---

(1) Queriendo solamente determinar la presencia del fluor, se tomará este precipitado, se mezclará con ácido sulfúrico concentrado en una cápsula de platino que se cubre con un vidrio de reloj barnizado y sobre el cual se han trazado algunas líneas levantando el barniz. Se abandona á suave calor durante varias horas, al cabo de las cuales, levantando el barniz, podrá observarse el grabado si hubiera habido fluor.

(2) JOSÉ CASARES GIL—loc. cit.

A 10, 50 ó 100 cc. de agua adicionada de 3 gotas de solución saturada de cromato de potasio, se agrega nitrato de plata N/10 hasta principio de color pardo rojizo.

Tratándose de aguas muy alcalinas se recomienda agregarle de antemano los centímetros cúbicos necesarios de ácido sulfúrico N/10 para neutralizarlas.

### **Bromo y Iodo**

**BROMO.**—Cuando en el ensayo cualitativo correspondiente se haya comprobado una coloración parda pronunciada se procederá al dosaje de este elemento por el método siguiente con el que he obtenido buenos resultados (1).

En un pequeño aparato de destilación compuesto de un frasco de Erlemmeyer de 200 cc., de un refrigerante y de un frasco receptor con solución de ioduro de potasio, se coloca 100 cc. de agua ó el líquido resultante de una concentración de una cantidad determinada de agua (después de haber eliminado la mayor parte las sales para las extracciones alcohólicas) se agregan 10 cc. de ácido sulfúrico al 20 o/o y 5 gramos de bióxido de manganeso, se destila 5 minutos y se titula luego el iodo puesto en libertad con hiposulfito sódico N/50.

**Iodo.**—Siendo las cantidades de iodo existentes en las aguas por lo general muy pequeñas, prefiero determinar por comparación colorimétrica, operando como fué dicho al hablar del ensayo cualitativo al mismo tiempo que una solución de tipo conocido.

---

(1) JUAN A. SÁNCHEZ. Ensayo de halogenometría.—Tesis Buenos Aires, 1909.



### Análisis de los gases

El análisis de los gases se presenta bajo distintos aspectos según se trate de gases cuya muestra fué sacada en el manantial ó se trate de gases que se hallen disueltos en aguas embotelladas. Para el primer caso envío á la obra de Fresenius, sin insistir mayormente por hallarse allí bien tratado y por no haber tenido ocasión de efectuar personalmente ese trabajo.

Tratándose de gases de aguas embotelladas pueden presentarse dos casos distintos, según que se trate de agua efervescentes ó aguas con pocos gases disueltos.

En el primer caso se hará uso del aparato (fig. 7) substituyendo el balón por la botella cuyo tapón se ha atravesado por un tirabuzón hueco con llave ó en su defecto de un saca-bocados con una perforación en el tercio inferior y á cuyo extremo superior se ha adaptado un tapón con tubo de desprendimiento. (Fresenius) .Por medio de un tubo de goma se conecta con un tubo en T que por un lado comunica con una campana de unos 100 cc., colocada en una probeta y por la otra rama comunica con la bureta para gases con llave á tres vías.

Llenando todo el aparato con agua (1) se perfora el corcho de la botella haciendo llegar los gases á la campana *C* y luego á la bureta *B* hasta que esta se halle casi llena. Se mide entonces con las precauciones de costumbre y se envía á la pipeta *P* que contiene potasa al 30 o/o, para absorber el anhídrido carbónico. Se hace llegar una nueva cantidad de *B* á *C* se mide y se envía á *P* siguiendo así hasta que el desprendimiento haya cesado.

Los gases que quedan en la pipeta *P* después de agitados vi-

---

(1) En la probeta *R* y la bureta *B* puede colocarse mercurio en lugar de agua si se quiere mayor precisión en los datos.

vamente quedan privados del  $\text{CO}_2$  (1). Se agrega entonces á la pipeta una solución de pirogalol, el cual en combinación con la potasa absorberá el oxígeno de los gases que se le envíen desde la bureta. Terminada la absorción, se vuelve á medir el residuo que ahora se compone, principalmente de nitrógeno, siendo la diferencia oxígeno.

Sin embargo aun quedan en disolución en el agua muchos gases que es necesario expulsar por ebullición. Para eso se colo-

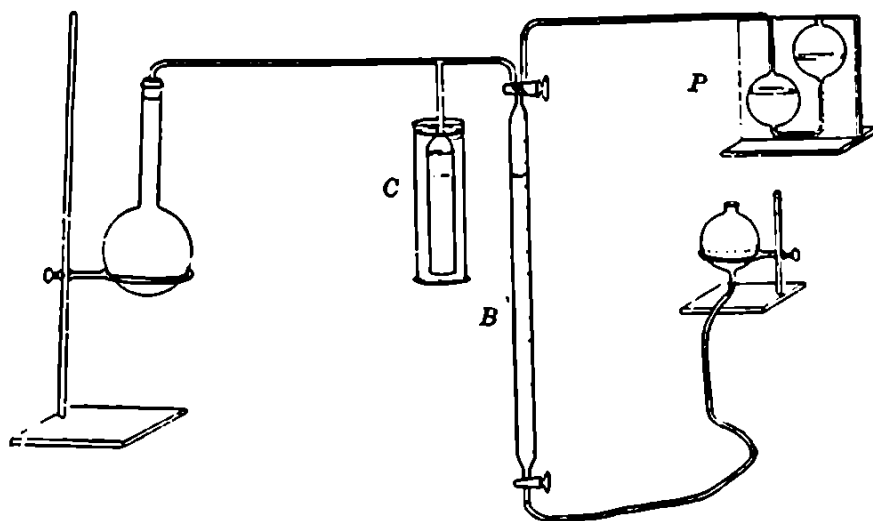


Fig. 7

ca en lugar de la botella un balón de medio litro con tubo de desprendimiento que en su trayecto hacia la campana *C* es enfriado por una envoltura de agua fría para condensar el vapor de agua. El balón se llena completamente con el agua que quedó en la botella, tapando y haciendo de modo que no quede ninguna burbuja de aire en el aparato. Se somete á una ebullición lenta durante una media hora y se procede como en

---

(1) Si el agua fuéese sulfúrica será anhídrido carbónico más hidrógeno sulfurado.

el caso anterior para la medida y análisis de los gases desprendidos. Estos se suman á los anteriores.

Puede presentarse el caso de que tratándose de un agua efervescente se desee saber solamente la composición de los gases que se desprenden. Se llenará entonces con gases la bureta ó una común bureta de Bunte por medio de tirabuzón y después de medir la cantidad total se determinará los componentes como anteriormente calculando luego su porcentaje.

Si el agua que se estudia no es efervescente, se opera llenando con el agua directamente el balón de la figura 7 y se opera como en el caso anterior.

### Gases raros

La determinación del argón, helio, neón, etc., en los gases de las aguas minerales presenta cierto interés desde el momento que á parte del dato en sí, que conduce á consideraciones geológicas y filosóficas (1), hay médicos que con la radiactividad conjuntamente, creen ver en ellos la causa de las propiedades terapéuticas de muchas aguas.

Dichos gases quedan como es natural junto con el nitrógeno después del tratamiento de los gases con potasa y pirogalato. La inactividad química de estos elementos es la que sirve para su dosaje desde el momento que el nitrógeno es absorbido por el magnesio ó litio metálico, no siéndolo el argón, helio, neón, etcétera, que quedan como residuos.

La operación es bastante delicada. La he llevado á cabo con un aparato de Schloesing (*Enciclopedia di Chimica*. I. Gua-

---

(1) C. MOUREU. *Recherces sur les gaz rares des sources thermales.*—*Bull. Soc. Chim. France* LX X bis 1911.

reschi, tomo IV, pág. 275), con algunas pequeñas modificaciones (1).

La separación del helio y neón del argón, kriptón y xenón se basa sobre la propiedad que poseen estos últimos de ser absorbidos por el carbón á la temperatura del aire líquido mientras los dos citados permanecen al estado gaseoso. Lo curioso es que no obstante ser el helio un producto de la emanación del radio, no existe relación alguna entre la radiactividad y la cantidad de helio habiendo agua muy radiactivas con poco helio y vice-versa.

### Cálculo de los resultados

Hasta hace poco tiempo se calculaban los resultados suponiendo los elementos reunidos según las combinaciones más probables. Este procedimiento no es satisfactorio, por cuanto que las combinaciones que pueden hacerse con un determinado número de radicales básicos y ácidos son muy variadas, siendo así como el informe de una misma agua presentado por dos personas que lleguen en realidad á los mismos resultados cuantitativos pueden presentar aspectos aparentemente distintos. Por ejemplo un agua en la cual se hubiese encontrado bicarbonatos, sulfatos, sodio y calcio en cantidades determinadas puede decirse indistantemente que el agua contiene sulfato de sodio y

---

(1) Desgraciadamente no he podido llevar á feliz término la determinación cuantitativa, habiéndome tenido que limitar á la observación del espectro de los gases (después de absorbido una buena parte del nitrógeno) colocándolos en un tubo de Plücker haciendo en él el vacío hasta algunos milímetros de precisión y haciendo pasar por él la descarga de un carrete de Ruhmkorff. La luz emitida por dicho tubo y por un tubo tipo que contenía argón, fueron observadas al espectroscópio, percibiéndose muy débilmente las rayas de ese espectro en los gases en cuestión.

bicarbonato de calcio ó sulfato de calcio y bicarbonato de sodio. Existen en realidad métodos para aclarar algunas de esas dudas, las tablas termoquímicas p. ej., pero tampoco son satisfactorias pues en el fondo sabemos que son reacciones en equilibrio químico, el cual varía por muchas circunstancias.

La Físico-química ha hecho encarar el problema desde el punto de vista de la teoría de los iones, y hoy es el que solamente se admite como científicamente satisfactorio.

Sin embargo, por el momento, pocas son las personas que por ese cálculo de los resultados alcanzan á formarse á primera vista una idea de la calidad del agua y muy especialmente en el público con conocimientos no especializados, que no alcanza ni siquiera á comprender el significado de los números. Por eso es que, atendiendo esas razones, se prefiere armonizar las dos tendencias acompañando al cálculo en iones, el cálculo de las combinaciones hipotéticas.

Para el primer procedimiento se expresan los resultados en gramos de los respectivos iones, de los cuales se deducen las «moléculas-gramo» ó «mol» dividiendo dichas cifras por el peso molecular del ión. Como dichos «mol» resultarían en las aguas siempre en fracciones muy pequeñas se adopta una unidad mil veces menor que se denomina «mili-mol» y que se obtiene multiplicando por mil la cifra del «mol». Si multiplicamos ahora cada «mili-mol» por la valencia de los iones correspondientes obtendremos los llamados «equivalentes». La suma de los equivalentes positivos debe resultar igual á la suma de los negativos, lo cual sirve como contralor de los resultados.

Otra forma de contralorear los resultados de las bases consiste en calcularlas como sulfatos, á excepción del hierro que lo es como óxido; si á la suma de estos sulfatos se agrega la sílice, debe darnos el residuo sulfúrico.

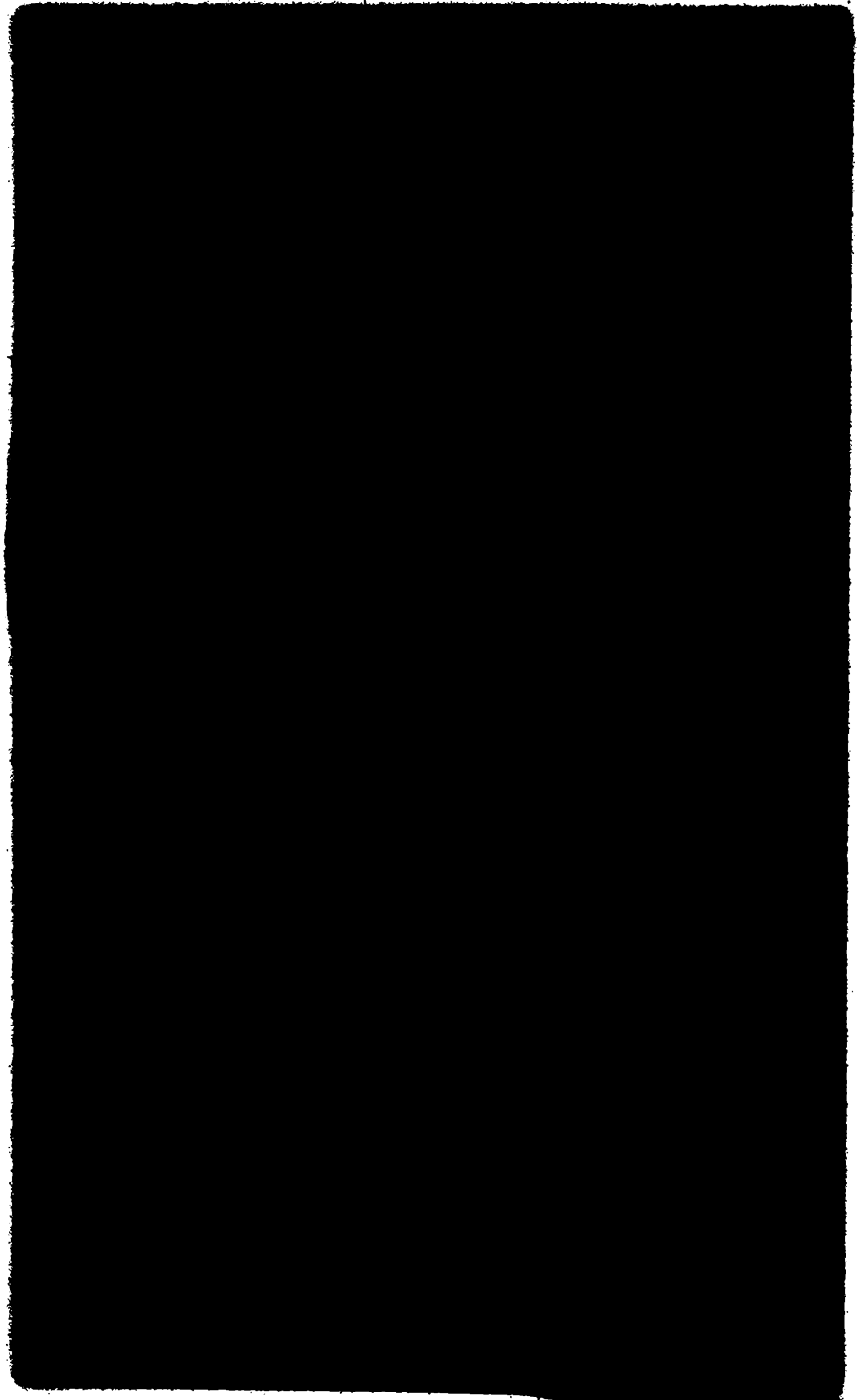
Respecto al cálculo de ciertos componentes no salinos, por

ejemplo el ácido carbónico libre y el hidrógeno sulfurado libre, puede encararse de dos modos; es decir, ya sea calculando el ácido carbónico como ión electro-negativo (anión) y un hidrógeno como ión electro-positivo (Cación) y para el hidrógeno sulfurado, azufre como anión y  $H_2$  como catión, ó ya sea como algunos autores que prefieren no tenerlos en cuenta por no tener una base correspondiente.

El primer procedimiento me parece más científico; el segundo más práctico (1).

---

(1) I. I. WEBER. *Deutsches Bäderebuch* Leipzig, 1907.



## SEGUNDA PARTE

---

### Los manantiales de “La Laja”

A siete leguas al nord-este de la ciudad de San Juan, entre un grupo de lomas se hallan situados los tres manantiales de «La Laja». Desde allí, al oeste, se divisa bastante próximamente la sierra de Bellicum. Al este, y con la atmósfera clara, puede distinguirse la sierra de Pie de Palo, de una altura mucho mayor; al sud, en cambio, la árida llanura con sólo raquíticos arbustos, surcada de fajas blancas de incrustaciones. En esa dirección, también se dirige el camino que conduce á la capital de la provincia.

Desde San Juan se realiza el viaje á La Laja en un lapso de 2 á 3 horas; se lleva á cabo por intermedio de breacks de 2, 3 ó 4 caballos, según las condiciones y el estado de los caminos, y cuya tarifa, para todo el día, oscila entre 20 y 30 pesos. La carretera generalmenté mala, debido á 10 ó 20 centímetros de tierra removida, se hace peor en el tiempo de la vendimia, en los meses de Marzo y Abril, por el tráfico de carretas cargadas de toneles llenos de uva que se dirigen á las



bodegas. Luego, ya á unos 8 kilómetros, se comienza el vadeo del río San Juan en un punto en que, estando éste dividido en varios brazos, el caudal se halla repartido, quedando facilitado, el paso; además el número considerable de acequías que en esa región se practican para el riego, especialmente de los viñedos, hacen disminuir sensiblemente el cauce del río.

Sin embargo, el cauce es bastante profundo en dos de dichos brazos, pues la rueda delantera del breack, se sumerge totalmente. Además si se considera que las aguas del río tienen en ese punto casi la velocidad de un torrente (he apreciado de 4 á 5 millas por hora) resulta que, en verano, época en que por el deshielo el cauce aumenta considerablemente, dicho vadeo se hace bastante peligroso. Se pasa luego por el pueblo de Albardón y una hora más tarde se llega á La Laja.

Poco después de la salida de Albardón se comienza á observar una serie de lomas de un largo de 50 á 200 metros y de una altura de 10 á 20 metros, constituida, por lo menos superficialmente, de guijarros. Se observa que, desde el cauce del río San Juan, hasta La Laja, el suelo se halla continuamente cubierto de dichos guijarros, con las aristas y vértices consumidos, lo que significa que han sufrido un trabajo de transporte. Por otra parte, las lomas aludidas se hallan á veces cortadas verticalmente y puede verse, entonces, sobre un espesor de 10 á 15 metros de terreno sedimentario netamente estratificado, una capa de 0,50 á 1 metro de dichos guijarros, que la acción de la intemperie desmorona paulatinamente en algunos puntos, dando entonces á la loma una falda inclinada y recubierta de guijarros.

En resumen, el aspecto general de la región que se atraviesa en el viaje á La Laja, recuerda e hecho de un antiguo río.

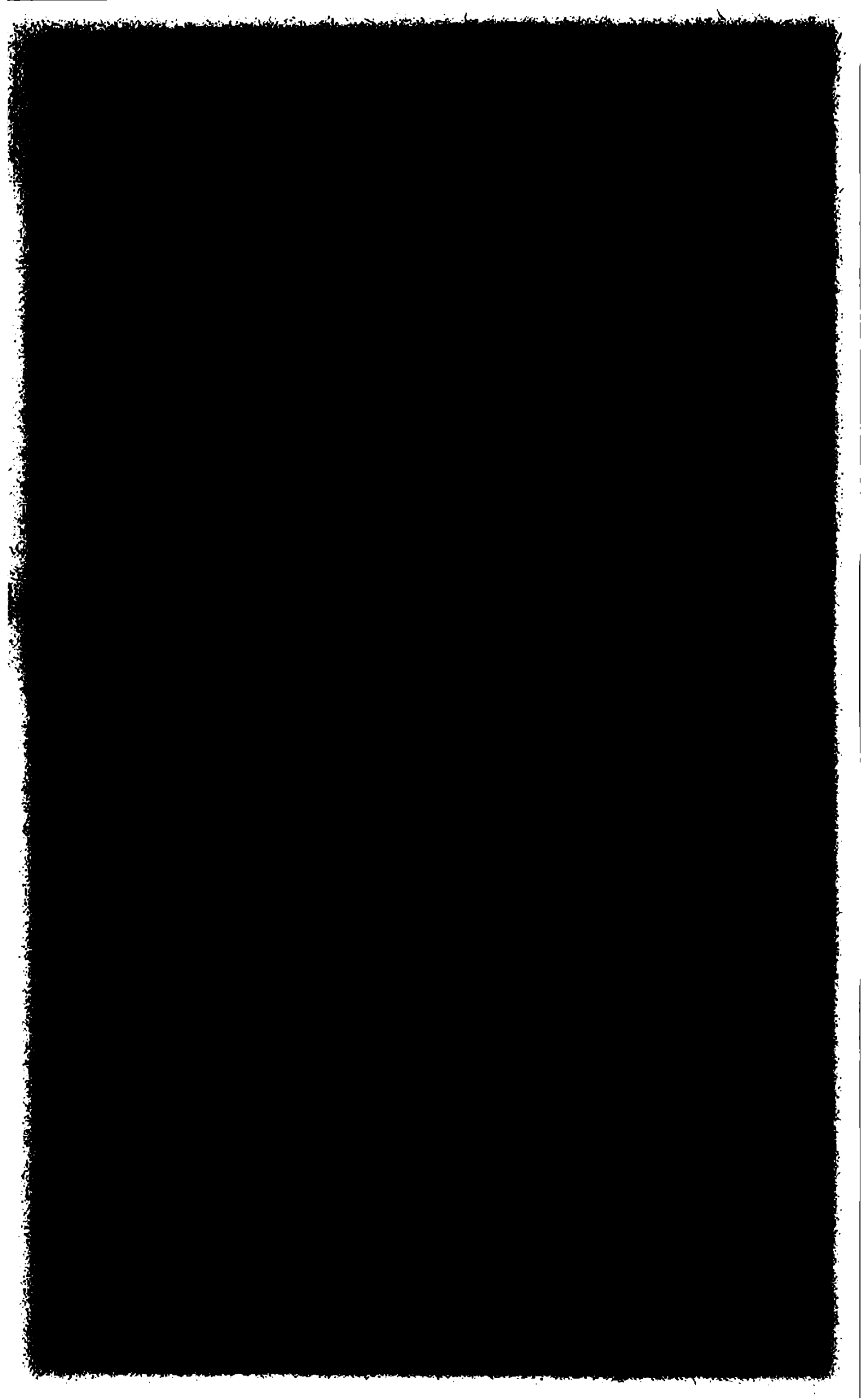
A un kilómetro de distancia, próximamente, comienza á diseñarse entre algunas lomas más elevadas, unas formas rectangulares de color ladrillo, que constituyen las casas de los baños



SAN JUAN.—BAÑOS DE «LA LAJA».—VISTA GENERAL DEL ESTABLECIMIENTO.



SAN JUAN.—BAÑOS DE «LA LAJA».—PATIO INTERIOR.

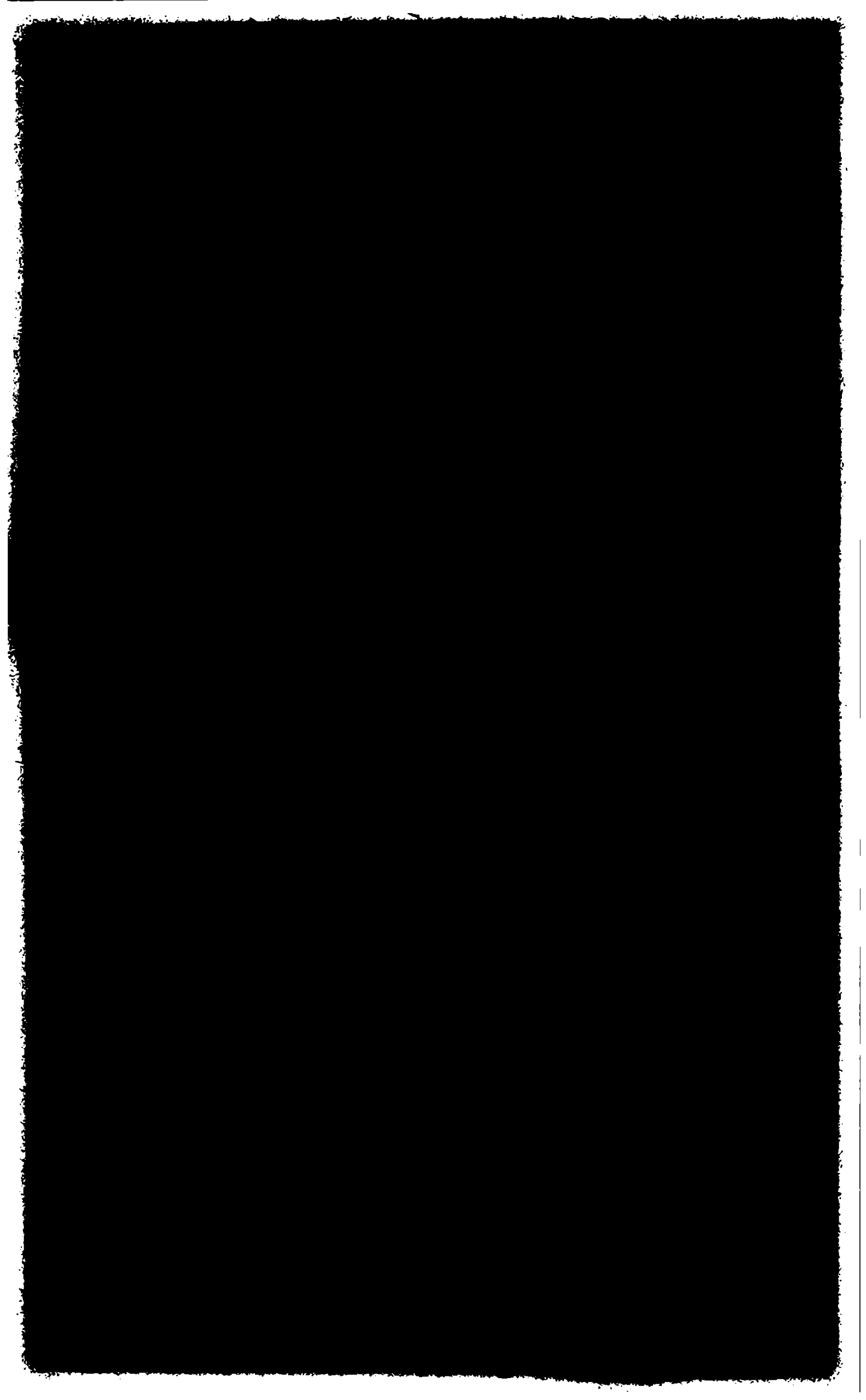




SAN JUAN.—BAÑOS DE «LA LAJA».—LA CASCADA.



SAN JUAN.—BAÑOS DE «LA LAJA».—BAÑO DEL ALTO.



de La Laja. Dichos baños bastante frecuentados, son, sin embargo, modestos y primitivos, tanto en los baños propiamente dichos como en lo referente al hotel. Las viviendas son de adobe ó de *lajas* grotescamente revocadas interiormente y solo parcialmente en su exterior.

Los manantiales que allí existen son tres, situados á distinta altura y bastante cerca uno de otro. Se les denomina por su posición relativa : Manantial del baño bajo, Manantial del baño medio y Manantial del baño alto.

El olor á hidrógeno sulfurado se percibe ya á 10 metros, más ó menos, del manantial, y al cabo de unos instantes ya no se nota, si no se presta especial atención, debido á que fácilmente el olfato se acostumbra á ese olor cuando es poco concentrado y está homogéneamente repartido en el ambiente.

El análisis efectuado para dichos manantiales arroja para ellos una composición casi idéntica, lo cual unido á la poca distancia que los separa, hace suponer que no son sino ramificaciones de una misma vena de agua.

En efecto el manantial bajo dista aproximadamente 50 metros del baño medio y este alrededor de 80 metros del manantial alto; además la diferencia de altura entre el baño bajo y el baño medio es aproximadamente de 10 metros y el baño medio se halla á una altura de 20 metros menor que el alto.

Estos datos reunidos con el de los rendimientos de la fuente, que avalúo alrededor de 5.000 litros por hora para el baño bajo, 1.500 para el baño medio y 200 para el baño alto, corroboran la opinión de que los tres manantiales guardan entre sí relación estrecha.

El aspecto de dichos manantiales, que lamento no poder ilustrar con fotografías (1) no presenta nada de particular.

---

(1) Efectivamente, en los dos días de mi permanencia he tenido la rara y desgraciada coincidencia de estar acompañado de un tiempo fuertemente nublado.

El más interesante es, sin duda, el manantial bajo por estar el ojo de agua completamente al descubierto y á él he dedicado mi mayor atención en vista de su mayor rendimiento y de poder sacar la muestra en mejores condiciones. Por consiguiente á él hago referencia en la descripción siguiente. De un orificio de un diámetro que oscila alrededor de 15 cm., tapizado de algas verdes, mana el agua con bastante velocidad, penetrando inmediatamente en dos baños por intermedio de dos canaletas practicadas en el mismo terreno y tapizadas también de algas.

Junto al ojo de agua giran en continuo torbellino una cantidad de partículas del terreno, que son incesantemente arrastradas, ahora por su propio peso, más tarde por la velocidad del agua que las rechaza á la superficie (1). De vez en cuando alguna burbuja de gases aparece á la superficie proveniente del interior del manantial y continuamente pequeñas burbujas se desprenden de la superficie de las algas.

El agua es, á su salida del manantial, perfectamente incolora y transparente, pero ya en los baños que distan, uno á 0,50 metros y el otro á 1,50 metros del ojo de agua, se presenta opalescente y con fluorescencia azul.

Estos baños son más bien cisternas cavadas en el suelo y grotescamente tapizadas de *lajas*, las cuales á su vez se recubren de una capa untuosa de azufre. El baño se halla cerrado por cuatro paredes también de *lajas* y techado con ramas secas y paja.

A la salida de los baños ya se nota en el agua un aspecto débilmente lechoso, que no se acentúa en el trayecto del desagüe, porque el azufre coloidal primeramente formado precipita, adhiriéndose á las paredes del lecho, al mismo tiempo que el azufre proveniente de la oxidación del hidrógeno sulfurado por las *Beggiatoa alba* y el oxígeno del aire, formando largas

---

(1) El examen petrográfico del terreno indica ser *travertina*.

cabelleras de color blanco ligeramente amarillento que resalta sobre el fondo oscuro de las algas verdes.

Estas sulfurarias sumamente curiosas, presentan como he dicho, el aspecto de cabelleras cuyo largo asciende algunas veces á más de 0,50 m. y á las cuales la corriente del agua comunica un movimiento serpenteante muy gracioso.

Al tacto poseen un aspecto mucoso que repugnan y fácilmente se deshacen en forma de pulvísculo.

Observadas en el microscópio estas cabelleras no se nota sino granulaciones como de azufre.

Las aguas que se hallan en el cauce del desagüe, se presentan también al tacto con aspecto mucoso, de un color verde más ó menos obscuro. Una parte de ellas fué colocada en un frasco al esmeril de 30 cc. completado con agua del manantial y traída al laboratorio. Al destajar el frasco llamó la atención el olor á hidrógeno sulfurado, mucho más fuerte de lo que se percibía en la fuente. Inmediatamente teniendo en cuenta que las algas hubieran podido originar hidrógeno sulfurado por reducción del sulfato de calcio en presencia de ácido carbónico, practiqué un dosaje de dicho cuerpo en el líquido del frasco, con el siguiente resultado:

H <sub>2</sub> S por mil cc. en el líquido de las algas.....	grs. 0.3400
H <sub>2</sub> S    »    »    » en el agua del manantial.....	» 0,0136

Como puede verse después de ochenta horas de permanencia en el frasco, las algas habían aumentado 25 veces la cantidad de hidrógeno sulfurado. Es interesante que habiendo sido traídas en igual forma las cabelleras de *Beggiatoa*, el agua del frasco donde fueron traídas, presenta un aumento de hidrógeno sulfurado casi igual. Efectivamente se obtuvo:



H<sub>2</sub>S por mil cc. en este líquido ..... grs. 0,3570

Respecto al manantial medio, el agua resulta ser muy semejante á la del bajo. Su baño-cisterna está construído sobre su mismo ojo de agua, que se halla imperfectamente tapado con piedras lajas. Este baño presenta una capacidad de cerca 4 metros cúbicos (mientras del baño bajo sólo contenían, más ó menos 1 m.) y el agua se presenta ya opalina, por lo cual el dosaje de hidrógeno sulfurado no presenta seguridad, tanto más si se tiene en cuenta la amplia superficie de contacto del agua con el aire en la cisterna (más ó menos 6 metros cuadrados) (1) y la renovación lenta del agua debido al poco rendimiento del manantial. La temperatura del agua de este baño, es de 26°, 4 C. Unos 20 m. más lejos del baño, sus aguas ofrecen una caída de 2 m. de altura más ó menos donde aparece el efecto incrustante del agua, formándose toda una serie de estalactitas, que no se forman, sin embargo, espontáneamente, sino alrededor de alguna rama ó pajuela arrastrada por el agua é incidentalmente detenida al borde de la cascada. En lugar de estalagmitas se encuentra un lecho de algas verdes y rojas. Varias muestras de dichas estalactitas fueron traídas al laboratorio; una de ellas cuyo eje estaba constituído por una pajuela fué pulverizada y sometida al análisis, dando el siguiente resultado:

<u>Por ciento</u>	<u>gramos</u>
Humedad.....	3,25
SiO <sub>2</sub> .....	2,74
SO <sub>3</sub> .....	2,12
Cl .....	Vestigios
CaO .....	45,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,48
Na <sub>2</sub> O .....	Vestigios
K <sub>2</sub> O .....	Vestigios

(1) La cisterna fué desagotada lo más posible.

terna, cuya capacidad es de  $1\text{m}^3$  más ó menos y que debido al escaso rendimiento presenta un grado de oxidación más avanzado que el del manantial anterior; efectivamente, el aspecto es más turbio y el porcentaje de hidrógeno sulfurado ha disminuído. Esta fuente, según relatan las personas que allí residen, se hallaba hasta hace pocos años, más lejos y sobre otra prominencia, habiendo cambiado repentinamente de lugar á consecuencia de un terremoto.

La temperatura del baño bajo puede tomarse en condiciones inmejorables desde que es posible sumergir el bulbo del termómetro en el interior del orificio del manantial, donde la cantidad de agua vertida es muy abundante. Esta observación dió como resultado  $27^{\circ},0$  C.

Lo propio no sucede en el manantial medio y en el alto, donde como ya he dicho el ojo de agua coincide con la piscina. Sin embargo se puede acercarse á la verdad, tomando como punto de observación el lugar del baño en que se nota el remolino, producido por el agua que brota de la fuente. Además como los baños están cerrados y cubiertos no existe corriente de aire; el ambiente del recinto es tibio y saturado de humedad, de donde resulta que la variación que pudiera producirse es muy pequeña.

La temperatura del baño alto era de  $26^{\circ},0$  C siendo la temperatura media del ambiente en el día de la operación  $13^{\circ},5$  C

Las observaciones fueron hechas con dos termómetros controlreados, uno con bulbo pequeño y dividido en grados, siendo apreciable el quinto de grado; el otro con depósito grande dividido en décimos. Ambos me han sido amablemente facilitados por el doctor Enrique Herrero Ducloux.

Se efectuaron además allí, las siguientes determinaciones: reacción del agua con varios indicadores, alcalinidad,

anhídrido carbónico total.

El manantial alto se halla situado sobre una prominencia del suelo y brota como el del baño medio, dentro mismo de la cis-

sulfhidrometría.

crioscopia,

resistividad eléctrica.

radiactividad.

# Análisis de las aguas de "La Laja"

## MANANTIAL DEL BAÑO BAJO

### DATOS GENERALES

Fecha de la extracción de la muestra.	16 de Abril de 1912
Cantidad de agua usada.....	20 litros
Color.....	Incolora
Olor.....	á hidrógeno sulfurado
Sabor.....	á hidrógeno sulfurado
Materias en suspensión en el manantial.	Nula
Materias en suspensión después de 7 días.....	algunos copos de azufre
Temperatura del agua.....	27°,0 C.
Temperatura media del aire en el día de la extracción.....	13°,5 C.
Rendimiento de la fuente.....	5.000 litros por hora
Aspecto al salir del manantial.....	Límpido
Aspecto después de ventilada 10 mi- nutos.....	Fluorescencia azulada
Aspecto después de 7 días de embote- llada.....	Límpido
Aspecto después de hervida 5 minutos.	Muy turbio
Reacción al tornasol en frío.....	Débilmente alcalina
Reacción al tornasol en caliente.....	Francamente alcalina
Reacción á la fenolftaleína en frío....	Acida
Reacción á la fenolftaleína en caliente.	Fuertemente alcalina

Reacción á la heliantina.....	Alcalina		
Peso específico á 4°C.....	1,00633		
Punto crioscópico.....	—0°,39 C		
Presión osmótica calculada, (en atmósferas).....	4,692		
Resistividad eléctrica específica (en Ohm-cent. á 18°) .....	104,5		
Radiactividad .....	No apreciable		
Residuo á 110° C.....	por litro	g.	7,3260
Residuo á 180° C.....	» »	»	7,3020
Residuo al rojo sombra.....	» »	»	7,2020
Residuo sulfúrico.....	» »	»	8,7400
Alcalinidad total en (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	» »	»	1,1172
Materia orgánica (solución ácida en O).....	» »	»	0,0030
Materia orgánica (solución alcalina en O).....	» »	»	0,0010

COMPONENTES ELECTRO-POSITIVOS

Sodio (en Na <sub>2</sub> O) .....	por litro	g.	2,8740
Potasio (en K <sub>2</sub> O).....	» »	»	0,2077
Litio (en Li <sub>2</sub> O).....	» »	»	Vestigios
Amonio (en NH <sub>3</sub> ).....	» »	»	0,0017
Calcio (en CaO).....	» »	»	0,4712
Magnesio (en MgO).....	» »	»	0,2598
Hierro (en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	» »	»	0,0003
Manganeso (en MnO).....	» »	»	Vestigios
Aluminio (en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	» »	»	0,0002

COMPONENTES ELECTRO-NEGATIVOS

Sulfatos (en SO <sub>3</sub> ).....	por litro	g.	1,1052
Silicatos (en SiO <sub>2</sub> ).....	» »	»	0,0035
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) total.....	» »	»	1,7393
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) libre.....	» »	»	0,7369

Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) semicombinado..	»	0,5012
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) combinado .....	»	0,5012
Boratos (en B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	»	0,0138
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) total.....	»	0,0136
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) de sulfuros.....	»	0,0038
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) de hidrógeno sul- furado.....	» »	0,0098
Cloruros (en Cl).....	» »	2,5524

ANÁLISIS DE LOS GASES

Gases que se desprenden por la ebullición calculados a 0° y 760 mm.

Totales.....	por litro	c.c.	368,0
Anhidrido carbónico.....	»	»	249,6
Nitrógeno (1).....	»	»	12,1
Hidrógeno sulfurado.....	»	»	6,3

CÁLCULO EN IONES

Cationes	Gramos	Mili-mol	Equivalentes
Sodio (Na) .....	2,0840	90,423	90,423
Potasio (K) .....	0,1724	4,404	4,404
Amonio (NH <sub>4</sub> ) .....	0,0018	0,100	0,100
Calcio (Ca).....	0,3368	8,398	16,796
Magnesio (Mg).....	0,1568	6,436	12,872
Hierro (Fe) .....	0,0002	0,003	0,007
Aluminio (Al).....	0,0001	0,003	0,010
			124,612

Aniones	Gramos	Mili-mol	Equivalentes
Sulfatos (SO <sub>4</sub> ).....	1,3260	13,812	37,625
Cloruros (Cl).....	2,5524	72,000	72,000
Bicarbonatos (HCO <sub>3</sub> ).....	1,3896	22,780	22,780
Sulfuros (S).....	0,0034	0,106	0,212
Boratos (BO <sub>2</sub> ).....	0,0170	0,395	0,395
Silicatos (SiO <sub>3</sub> ).....	0,0044	0,057	0,114
			123,126

(1) En el nitrógeno se constató la presencia de argón.

COMBINACIONES HIPOTÉTICAS

Bicarbonato de sodio.....	por litro g.	0,7019
Bicarbonato de litio.....	» » »	vestigios
Bicarbonato de calcio.....	» » »	1,3473
Bicarbonato de magnesio.....	» » »	0,0577
Bicarbonato de hierro.....	» » »	0,0007
Bicarbonato de manganeso.....	» » »	vestigios
Sulfato de sodio.....	» » »	0,7742
Sulfato de potasio.....	» » »	0,3857
Sulfato de calcio.....	» » »	0,0121
Sulfato de magnesio.....	» » »	0,7281
Sulfato de aluminio.....	» » »	0,0007
Cloruro de sodio.....	» » »	4,2062
Sulfato de potasio.....	» » »	0,3857
Sulfato de calcio.....	» » »	0,0121
Sulfato de magnesio.....	» » »	0,7181
Sulfato de aluminio.....	» » »	0,0007
Cloruro de sodio.....	» » »	4,2062
Cloruro de amonio.....	» » »	0,0052
Sulfuro de sodio.....	» » »	0,0085
Borato de sodio.....	» » »	0,0200
Silicato de sodio.....	» » »	0,0071
Anhidrido carbónico libre.....	» » »	0,7369
Hidrógeno sulfurado libre.....	» » »	0,0098

## MANANTIAL DEL BAÑO MEDIO

### DATOS GENERALES

Fecha de la extracción de la muestra.	16 de Abril 1912
Cantidad de agua usada.....	2 litros
Color.....	Incolora
Olor.....	à hidrógeno sulfurado
Sabor.....	à hidrógeno sulfurado
Materias en suspensión en el manantial	Nula
Materias en suspensión después de 7 días.....	Algunos copos de azufre
Temperatura del agua.....	26°4
Temperatura media del aire en el día de la extracción.....	13°5
Rendimiento de la fuente.....	1500 litros por hora
Aspecto en la cisterna.....	Fluorescencia azulada
Aspecto después de 7 días de embotellada.....	Límpida
Aspecto después de hervida 5 minutos.	Muy turbia
Reacción al tornasol en frío.....	Debilmente alcalina
Reacción al tornasol en caliente.....	Francamente alcalina
Reacción à la fenolftaleína en frío....	Ácida
Reacción à la fenolftaleína en caliente	Fuertemente alcalina
Reacción à la heliantina.....	Alcalina
Peso específico à 4° C.....	1,00618
Punto crioscópico.....	—0°,38 C
Presión osmótica calculada (en atmósferas).....	4.571
Resistividad eléctrica específica (en Ohm-cent. à 18°).....	107.0
Radiactividad.....	No apreciable



Residuo á 110°C.....	por litro	g.	7.1830
Residuo á 180°C.....	»	»	7.1500
Residuo al rojo.....	»	»	7.0710
Residuo sulfúrico.....	»	»	8.6210
Alcalinidad total (en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	»	»	1.0700
Materia orgánica (Solución ácida en O)	»	»	0.0029
Materia orgánica (Solución alcalina en O)	»	»	0.0019

**COMPONENTES ELECTRO-POSITIVOS**

Sodio (en Na <sub>2</sub> O).....	por litro	g.	2.7521
Potasio (en K <sub>2</sub> O) .....	»	»	0.1954
Litio (en Li <sub>2</sub> O).....	»	»	Vestigios
Amonio (en NH <sub>3</sub> ).....	»	»	0.0020
Calcio (en CaO).....	»	»	0.4695
Magnesio (en MgO).....	»	»	0.2569
Hierro (en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	»	»	0.0004

**COMPONENTES ELECTRO-NEGATIVOS**

Sulfatos (en SO <sub>3</sub> ).....	por litro	g.	1.1060
Silicatos (en SiO <sub>2</sub> ).....	»	»	0.0045
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) total.....	»	»	1.7100
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> libre) .....	»	»	0.7500
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) semicombinado...	»	»	0.4800
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) combinado.....	»	»	0.4800
Boratos (en B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	»	»	0.0138
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) total.....	»	»	0.0119
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) de sulfuros .....	»	»	0.0038
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) de hidrógeno sulfu- rado.....	»	»	0.0081
Cloruros (en Cl).....	»	»	2.5524

CÁLCULO EN IONES

Cationes	Gramos	Mili-mol	Equivalentes
Sodio (Na).....	2.0432	88.682	88.682
Potasio (K).....	0.1622	4.160	4.160
Amonio (NH <sub>4</sub> ).....	0.0021	0.116	0.116
Calcio (Ca).....	0.3356	8.369	16.738
Magnesio (Mg).....	0.1550	6.988	12.776
Hierro (Fe).....	0.0003	0.005	0.010
			<u>122.482</u>

Aniones	Gramos	Mili-mol	Equivalentes
Sulfatos (SO <sub>4</sub> ).....	1.3269	13.822	27.644
Bicarbonatos (HCO <sub>3</sub> ).....	1.3308	21.816	21.816
Sulfuros (S).....	0.0035	0.109	0.218
Cloruros (Cl).....	2.5524	72.000	72.000
Silicatos (SiO <sub>3</sub> ).....	0.0057	0.074	0.148
Boratos (BO <sub>2</sub> ).....	0.0170	0.395	0.395
			<u>122.221</u>

COMBINACIONES HIPOTÉTICAS

Bicarbonato sódico.....	por litro	g.	0.4127
Bicarbonato de litio.....	»	»	Vestigios.
Bicarbonato de calcio.....	»	»	1.3473
Bicarbonato de magnesio.....	»	»	0.0577
Bicarbonato de hierro.....	»	»	0.0009

Cloruro de sodio	4.1991
Cloruro de amonio	0.0062
Sulfato de sodio	0.8101
Sulfato de potasio	0.8610
Sulfato de calcio	0.0077
Sulfato de magnesio	0.7194
Sulfuro de sodio	0.0087
Borato de sodio	0.0200
Silicato de sodio	0.0091
Anhidrico carbónico libre	0.7500
Hidrógeno sulfurado libre	0.0081

## MANANTIAL DEL BAÑO ALTO

### DATOS GENERALES

Fecha de extracción de la muestra....	16 de Abril 1912
Cantidad de agua usada.....	2 litros
Color.....	Incolora
Olor.....	à hidrógeno sulfurado
Sabor.....	à hidrógeno sulfurado
Materias en suspensión en el manantial	Nula
Materias en suspensión después de 7 días.....	Algunos copos de azufre
Temperatura del agua.....	26° C.
Temperatura media del aire en el día de la extracción.....	13°5 C.
Rendimiento de la fuente.....	200 litros por hora
Aspecto en la cisterna.....	Fluorescencia azulada
Aspecto después de 7 días de embotellada.....	Limpido
Aspecto después de hervida 5 minutos.	Muy turbia
Reacción al tornasol en frío.....	Debilmente alcalina
Reacción al tornasol en caliente.....	Francamente alcalina
Reacción a la fenolftaleina en frío....	Ácida
Reacción a la fenolftaleina en caliente.	Fuertemente alcalina
Reacción a la heliantina.....	Alcalina
Peso específico à 4° C.....	1,00640
Punto crioscópico.....	-0°395 C
Presión osmótica calculada (en atmósferas).....	4,752
Resistividad eléctrica específica (en Ohm-cent. a 18°).....	103,3
Radiactividad.....	No apreciable

Residuo a 110°C.....	por litro g.	7,2020
Residuo a 180°C.....	» » »	7,1800
Residuo al rojo.....	» » »	7,0900
Residuo sulfúrico.....	» » »	8,6500
Alcalinidad total (en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	» » »	1,1270
Materia orgánica (solución ácida, en O).....	» » »	0,0022
Materia orgánica (solución alcalina en O).....	» » »	0,0010

COMPONENTES ELECTRO-POSITIVOS

Sodio (en Na <sub>2</sub> O).....	por litro g.	2,7862
Potasio (en K <sub>2</sub> O).....	» » »	0,2149
Litio (en Li <sub>2</sub> O).....	» » »	vestigios
Calcio (en CaO).....	» » »	0,4737
Magnesio (en MgO).....	» » »	0,2573
Hierro (en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	» » »	0,0004

COMPONENTES ELECTRO-NEGATIVOS

Sulfatos (en SO <sub>3</sub> ).....	por litro g.	1,1096
Silicatos (en SiO <sub>2</sub> ).....	» » »	0,0030
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) total.....	» » »	1,7010
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) libre.....	» » »	0,6900
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) semi-combinado.....	» » »	0,5055
Carbonatos (en CO <sub>2</sub> ) combinado.....	» » »	0,5055
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) total.....	» » »	0,0153
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) de sulfuros.....	» » »	0,0051
Sulfuros (en H <sub>2</sub> S) de hidrógeno sulfurado....	» » »	0,0102
Cloruros (en Cl).....	» » »	0,5524
Boratos (en B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	» » »	0,0138

CÁLCULO EN IONES

Cationes	Gramos	Mili-mol	Equivalente
Sodio (Na.).....	2,0685	89,739	89,739
Potasio (K).....	0,1784	4,575	4,575
Calcio (Ca).....	0,3386	8,443	16,887
Magnesio (Mg).....	0,1553	6,390	12,780
Hierro (Fe).....	0,0003	0,005	0,010
			123,991

Aniones	Gramos	Mili-mol	Equivalente
Sulfatos (SO <sub>4</sub> ).....	1,3313	13,867	27,734
Bicarbonatos (HCO <sub>3</sub> ).....	1,4017	22,979	22,979
Sulfuros (S).....	0,0048	0,150	0,300
Cloruros (Cl).....	2,5524	72,000	72,000
Silicatos (SiO <sub>3</sub> ).....	0,0038	0,049	0,098
Boratos (BO <sub>2</sub> ).....	0,0170	0,395	0,395
			123,506

COMBINACIONES HIPOTÉTICAS

Bicarbonato de sodio.....	por litro g.	0,5262
Bicarbonato de litio.....	» » »	vestigios
Bicarbonato de calcio.....	» » »	1,3473

Bicarbonato de magnesio.	0,0577
Bicarbonato de hierro.	0,0009
Cloruro de sodio.	4,2120
Sulfato de sodio.	0,7744
Sulfato de potasio.	0,8970
Sulfato de calcio.	0,0179
Sulfato de magnesio.	0,7266
Sulfuro de sodio.	0,0117
Borato de sodio.	0,0200
Silicato de sodio.	0,0061
Anhidrido carbónico libre.	0,6900
Hidrógeno sulfurado libre.	0,0102

## CONCLUSIONES

Las aguas de los tres manantiales de La Laja son, como se deduce al comparar los análisis anteriores, muy semejantes entre sí, aunque no del todo iguales.

Llama la atención el dato de temperatura cuando se le compara con el de publicaciones de análisis anteriores. El doctor Emilio Coni (1) por ejemplo, asigna á los manantiales de La Laja una temperatura de 75° y el doctor Enrique Del Arca (2) 38°, habiendo hallado, en cambio, en mis observaciones, 27°, 26°4 y 26°.

Además si se examina el análisis publicado por el doctor Coni:

Sulfato de potasio.....	g.	0,6162
Sulfato de calcio.....	»	1,4338
Bicarbonato de calcio.....	»	0,2901
Sulfuro de calcio.....	»	0,1890
Cloruro de magnesio.....	»	0,5558
Cloruro de sodio.....	»	4,6443
Anhidrido carbónico.....	»	1,1276

---

(1) E. CONI, *Código de higiene y Medicina legal, de la República Argentina*. B. Aires, 1891. II, pág. 21.

(2) E. DEL ARCA, *Aguas minerales especialmente de la República Argentina*, B. Aires, 1910. pag. 345.



se deduce que su composición química es poco constante.

No haré mención del análisis efectuado por el doctor E. Herrero Ducloux (1) pues según me ha manifestado personalmente debe haber habido confusión en las muestras á él remitidas.

La clasificación de estas aguas es algo difícil, por cuanto presentan á la vez caracteres de aguas *alcalinas calcáreas, sulfatadas sódicas magnésicas y cloruro sódicas*.

HECTOR BOLOGNINI.

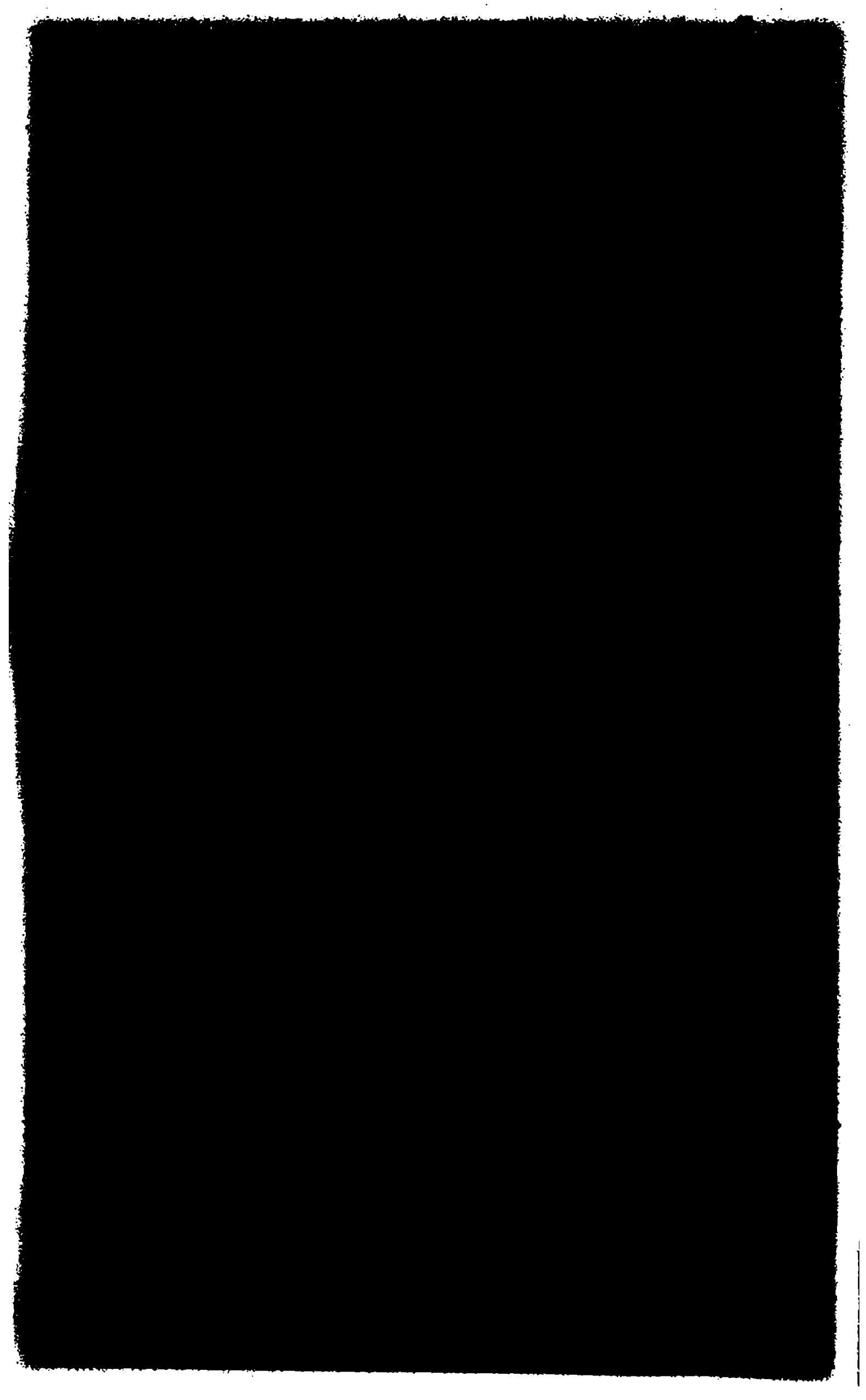
Buenos Aires, Octubre 26 1912.

---

(1) E. HERRERO DUCLOUX, *Aguas minerales alcalinas de la República Argentina*. B. Aires. 1907.

## BIBLIOGRAFÍA

- FRESENIUS.—Traité d'analyse chimique. Paris. 1905.
- TREADWELL.—Trattato di chimica analitica. Milano. 1905.
- GUARESCHI.—Enciclopedia di Chimica. Torino. 1901.
- DIENERT.—Eaux douces et eaux minerales. Paris. 1912.
- CHASSEVENT.—Hidrologie elementaire. Paris. 1912.
- OSTWALD ET LUTHER.—Manuel pratique des mesures physico-chimiques. Paris. 1904.
- OHLMÜLLER.—Guide pratique pour l'analyse de l'eau. Paris. 1898.
- DENIGÉS.—Précis de chimie analytique. Paris. 1907.
- GIRAL PEREIRA Y SÁNCHEZ ANGOSO.—Estudio acerca de las aguas mineralo-medicinales de Valdelazura (Plasencia), in «Revista de la Real Academia de Ciencias. VIII, 771, VIII, 966 y IX, 167. Madrid. 1910.
- CASARES GIL.—Consideraciones acerca de algunos métodos empleados en el análisis de las aguas minerales, in «Revista de la Real Academia de Ciencias. VIII, 131-141. Madrid. 1909.
- E. HERRERO DUCLOUX.—Las aguas minerales de los valles de Hualfin, in «Revista del Museo, de La Plata», tomo XVI, segunda serie tomo III, pág. 51. 1909.
- E. HERRERO DUCLOUX—Aguas minerales alcalinas de la República Argentina, en la misma revista, tomo XIV, segunda serie tomo I, pág. 9. 1907.
- J. T. RAFFO.—Contribución al estudio de la hidrología de Bahía Blanca. Tesis. B. Aires. 1904.
- F. MALMEJAC.—L'eau dans l'alimentation. Paris. 1902.
- LABORDE.—Méthodes de mesure en radioactivité. Paris.
- G. BERNDT.—Determinación de la emanación radiactiva en las fuentes. Anales de la Sociedad Científica Argentina, tomo LXXIII, 49. 1912.
- B. DESSAU.—Radioattive sostanze e raggi Becquerel, in Suppl. à la Enciclopedia di Chimica de Guareschi. Pág. 298. 1902.
- E. DEL ARCA.—Aguas minerales de la República Argentina. Buenos Aires. 1910.
- Bull. Soc. Chim. de France. 1910-1912.



Buenos Aires, Octubre 26 de 1912.

Presentada en la fecha.

*Pedro J. Coni,*  
Secretario.

---

Buenos Aires, Octubre 26 de 1912.

Pase á la Comisión examinadora N.º 22, para que se sirva estudiar la presente tesis.

SABHY,  
Decano.

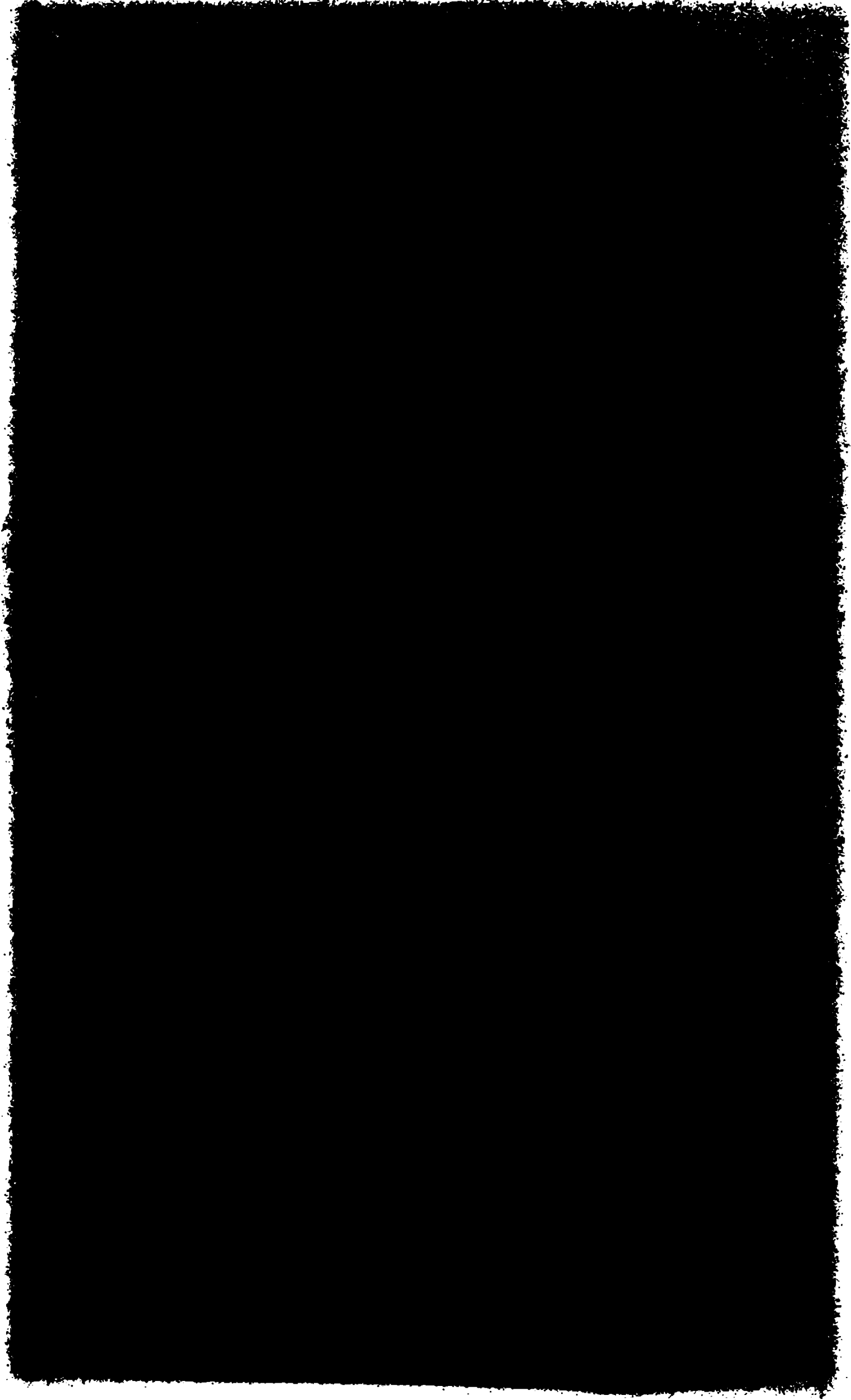
*Pedro J. Coni,*  
Secretario.

---

Buenos Aires, Noviembre 7 de 1912.

Los miembros de la Comisión examinadora N.º 22, resuelven aceptar la presente tesis.

*E. Herrero Ducloux. — H. Damianovich. — Jacinto T. Raffo. — Jorge Magnin. — G. F. Schaefer. — Julio J. Gatti.*



# ÍNDICE

	<u>Págs.</u>
INTRODUCCIÓN.....	7
PRIMERA PARTE	
<i>Datos generales</i> .....	9
Residuo.....	14
Materia orgánica.....	16
Alcalinidad total.....	18
Peso específico a 4° C.....	19
Punto crioscópico.....	19
Presión osmótica.....	21
Resistividad eléctrica específica.....	22
Radiatividad.....	27
<i>Análisis químico cualitativo</i> .....	31
α) Tratamiento de la solución acuosa.....	33
β) Tratamiento de la solución clorhidrica.....	34
Grupo del hidrógeno sulfurado.....	34
Grupo del cloruro de amonio y amoniaco.....	38
γ) Tratamiento del residuo insoluble en agua y en ácido clor- hidrico.....	39
Observaciones generales sobre la marcha cualitativa.....	40
<i>Análisis químico cuantitativo</i> .....	41
Sulfatos.....	41
Sodio y potasio.....	41
Dosaje de sílice, hierro, aluminio, fosfatos, calcio, estroncio y magnesio.....	44

	<u>Págs.</u>
Análisis de los gases	64
Gases raros	66
Cálculo de los resultados	67
SEGUNDA PARTE	
<i>Los manantiales de "La Laja"</i>	71
<i>Análisis de las aguas de "La Laja"</i>	79
Manantial del Baño Bajo	79
Manantial del Baño Medio	82
Manantial del Baño Alto	85
<i>Conclusiones</i>	89
<i>Bibliografía</i>	92