

Fera 52. 92-23
RF-C/TRE

AGUAS MINERALES

DEL

PUIG DE LAS ANIMAS

EN

CALDAS DE MALAVELLA

MEMORIA ANALÍTICA

POR EL

DR. D. FEDERICO TRÉMOLS Y BORRELL

Catedrático
de la Facultad de Farmacia de Barcelona

ESTUDIOS CLÍNICOS

POR EL

DR. D. JUAN GINÉ Y PARTAGAS

Catedrático
de Clínica quirúrgica de la Facultad de Medicina
de Barcelona



BARCELONA

TIPOGRAFÍA LA ACADEMIA DE EVARISTO ULLASTRES

Fonda de la Universidad, 96

1882

RF-4/T 23

AGUAS MINERALES

PUIG DE LAS ANIMAS

CALDAS DE MALAVELLA

AGUAS MINERALES DEL PUIG DE LAS ANIMAS

EN

CALDAS DE MALAVELLA



DR. D. JUAN GINÉ Y PARDAS

BARCELONA



BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700393631

AGUAS MINERALES
DEL
PUIG DE LAS ANIMAS
EN
CALDAS DE MALAVELLA

MEMORIA ANALÍTICA

POR EL

DR. D. FEDERICO TRÉMOLS Y BORRELL

Catedrático
de la Facultad de Farmacia de Barcelona

ESTUDIOS CLÍNICOS

POR EL

DR. D. JUAN GINÉ Y PARTAGAS

Catedrático
de Clínica quirúrgica de la Facultad de Medicina
de Barcelona



BARCELONA

TIPOGRAFÍA LA ACADEMIA DE EVARISTO ULLASTRES

Ronda de la Universidad, 96

1882



AGUAS MINERALES

FRIO DE LAS CAÑAS

CALDAS DE MALAVELLA

ANÁLISIS QUÍMICO

por el

DR. D. FEDERICO TRÉMOLS Y BORRELL

Catedrático

de la Facultad de Medicina de Barcelona

ANÁLISIS QUÍMICO

por el

DR. D. JUAN GINÉ Y PRTAGAS

Catedrático

de Clínica quirúrgica de la Facultad de Medicina
de Barcelona

BARCELONA

EN LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS Y LETRAS DE BARCELONA

Deposito legal en la Universidad de Barcelona

1888



INTRODUCCION

MEMORIA ANALÍTICA

POR EL

Dr. D. FEDERICO TRÉMOLS

MEMORIA ANALITICA

DE

DR. D. FEDERICO TRÉMOLS

INTRODUCCION

La antiquísima villa de Caldes ó Caldas de Malavella (provincia de Gerona), desde remotos tiempos, ha gozado de cierta celebridad, debida indudablemente á los ricos manantiales de agua termal, que brotan acá y acullá, dentro y en las afueras de la poblacion, en un radio que, á lo sumo, alcanzará medio kilómetro. Los restos de unas termas romanas, bastante bien conservadas, que pueden admirarse en la entrada del pueblo por la parte que linda con el Noroeste, atestiguan ya la alta estima en que tuvieron aquellas aguas, por su accion curativa, los legionarios enviados por los Emperadores romanos, durante el período que dominaron este país. Aun más; de las investigaciones y descubrimientos que recientemente se han practicado en el lugar titulado actualmente en el país *Puig de las ánimas*, se infiere, que la fama de estos salutíferos manantiales se remonta á tiempos muy anteriores á la época de la invasion romana. En efecto; en el citado lugar, al

remover la capa de tierra que cubre su superficie, se ha descubierto un copioso surtidor de la misma agua termal, que por los restos de antiguas construcciones de que se halla rodeado, y por los objetos hallados entre los escombros de que estaba cubierto, se deduce que en épocas muy lejanas, á partir de remotísima fecha, habia sido ya beneficiado. Entre la multitud de objetos (sillares labrados, ladrillos, fragmentos de tejas, de vasos de barro, etc., etc.), encontrados entre los despojos de las citadas construcciones, se han recogido un crecido número de monedas de bronce, y aun de plata, pertenecientes á diferentes épocas y de muy variado origen, figurando, entre ellas, las *tarraconenses*, *ilerdenses*, *ausetanas*, *gerundenses*, *emporitanas*, etc., dando lugar á suponer, que con toda probabilidad, acudian á aquel lugar para encontrar alivio en sus males, los enfermos de las citadas provincias. Finalmente, el hallazgo, entre estas mismas ruinas, de algunos *silex* labrados en forma de diferentes instrumentos, ya cortantes, ya punzantes, tal vez destinados á algun uso quirúrgico, atestigua que la fama de las aguas de Caldas habia surgido ya entre los primitivos habitantes de aquel país, ó sean los *indijetes*, que lo poblaban ántes que invadieran el territorio las emprendedoras y civilizadoras tribus procedentes del Levante.

Desde aquellas remotas épocas hasta nuestros días, las aguas en cuestion han sido beneficiadas en ma-

yor ó menor escala, habiéndose pasado, al parecer, períodos en que, á pesar de los bien probados efectos curativos que de ellas se obtenian, la concurrencia de enfermos era muy escasa; en tanto que, hace pocos años, el servicio tan sólo se dispensaba en alguna casa particular, limitándose á una simple aplicacion de baños, con los modestísimos y poco adecuados medios, á que únicamente alcanza un tratamiento rutinario y meramente casero.

De algunos años á esta parte en que, por lo visto, va renaciendo la fama de estas preciosas aguas, los propietarios D. Benito Dillet y D. Estéban Prats han introducido algunas notables mejoras en sus respectivas casas, erigiéndolas en unos modestos establecimientos balnearios, que pueden albergar unos sesenta enfermos cada uno, y en donde, además de las comodidades que se encuentran en todo lo referente al alojamiento, se dispensa ya un tratamiento hidrotérapico completo y adecuado á las circunstancias de cada enfermo, conforme á los adelantos modernos.

Actualmente se trata de explotar el manantial, que por espacio de muchos años ha permanecido oculto debajo los escombros de las antiguas construcciones que se erigieron en el *Puig de las ánimas*. Con este objeto, se nos ha encargado la ejecucion del análisis cualitativo y cuantitativo de las aguas que en él alumbran, cuyo trabajo ya ultimado ofrecemos en la presente Memoria, la cual debe formar parte del ex-

pediente para impetrar de la superioridad la declaracion de utilidad pública de dichas aguas, y la competente autorizacion para que se pueda levantar en aquel sitio un grandioso edificio, que se halle á la altura de los adelantos, necesidades y buen gusto de la presente época.

DESCRIPCION DEL MANANTIAL

SU SITUACION; SU ALTURA SOBRE EL NIVEL DEL MAR;
VÍAS DE COMUNICACION QUE LE UNEN CON LAS PRIN-
CIPALES POBLACIONES DEL PAÍS.

El manantial alumbrá en la cima de un pequeño promontorio denominado, según hemos dicho ya en otro lugar, *Puig de las ánimas*, hallándose situado en un vallecito existente al Noroeste de la villa. Dista de ésta como unos 300 metros y cerca de 500 de la estación del ferro-carril de Barcelona á Francia. Dicho promontorio está principalmente formado por el carbonato de cal ferruginoso, mezclado con pequeñas cantidades de otras materias insolubles, todas ellas depositadas por el agua termal, que las suelta tan pronto como llega al contacto del aire y se desprende el ácido carbónico libre, mediante el cual, las citadas materias se mantenían en disolución. Que este es el verdadero origen de la roca que forma el promontorio, lo demuestra, en primer lugar, la similitud y casi identidad que hemos encontrado entre la composición de la misma y la del residuo insoluble resultante de la evaporación de una gran masa de agua; mientras que, por otra parte, los mismos depósitos se encuentran en todos los puntos que el agua recorre, siendo de idéntica naturaleza á la de la roca que constituye el *Puig de las ánimas*; como se

puede observar en las cañerías de conducción que existen en los establecimientos ántes mencionados, que quedan completamente obstruidas y fuera de servicio al poco tiempo de estar funcionando, y más particularmente se ve en una canal de desagüe del antiguo edificio romano, sobre la cual se halla una capa incrustante de más de un metro de espesor.

Esta agua, según esto, ofrece las cualidades incrustantes de otras aguas, á las cuales se deben una gran parte de las formaciones calcáreas antiguas y modernas; y, como todas las de la misma índole, no solo es impropia para el uso ordinario, si que tambien lo es para el riego, puesto que incrusta y obstruye los vasos y celdillas del tejido de las plantas, hasta el punto de ocasionar su muerte, sobre todo, á las especies esencialmente vasculares.

El *Puig de las ánimas* aparece en medio del pequeño valle, á la manera de un cono truncado, cuya forma guarda relacion con el modo como ha sido constituido, saliendo las aguas por el centro y distribuyéndose despues alternativamente en todas direcciones. Estas han ido depositando las materias incrustantes por capas sobrepuestas unas á otras, de un modo análogo á la lava que forma el cono de un volcan.

Casi en el centro de la pequeña planicie que forma la truncadura del cono, la cual mide como unos 45 metros de diámetro, salen dos chorros de agua á distancia uno de otro de 11^m,50. Una zanja, recientemente abierta, recoge y conduce las aguas de entrambos, vertiéndolas á una balsa situada al pié del cono y hácia el Sudoeste, desde cuyo punto pasan despues á un pequeño torrente que atraviesa la llanura.

Medida la cantidad total de agua, que suministran los dos surtidores, alcanza próximamente á unos 180 litros por minuto; de suerte que, es suficiente para atender á todas las necesidades de una explotación, aunque sea bajo la más basta escala. Esta cantidad permite llenar una bañera en poco más de un minuto.

Uno de los surtidores, que se halla un poco más elevado que el otro, debió ser el venero principal que explotaron los antiguos, por cuanto se ha encontrado rodeado de los restos de un poyo circular formado de gruesos sillares, constituyendo un pequeño depósito, del cual parte una canal que, evidentemente, conducía las aguas á una grande piscina construida con piedras de la misma índole de las que forman el depósito y la canal, y que, por su naturaleza se reconoce que son procedentes de la cantera situada al Sudeste de la villa, la cual es la que ha surtido y surte actualmente toda la piedra á los habitantes del país para las necesidades de toda suerte de construcciones de mampostería. El género de construcción, tanto del depósito como de la piscina, la cual se halla en muy buen estado de conservación, así como la circunstancia de haberse encontrado entre las juntas de los sillares, diferentes monedas de una época determinada, han permitido reconocer, que dichas obras fueron erigidas por los romanos, y que aparte de las termas construidas en el interior de la población, sin duda para el servicio de la clase pudiente, habían dispuesto en el *Puig de las ánimas* lo estrictamente necesario para uso del público ó quizás de la milicia.

El promontorio, y por consiguiente el punto de sa-

lida del agua, se levanta sobre el nivel de la llanura á la altura de unos 10 metros, permitiendo esta circunstancia una grande comodidad para la distribucion de las aguas á los depósitos y á los diferentes puntos donde tengan que aplicarse, bajo todas las formas de un tratamiento hidroterápico completo, sin necesidad de tener que apelar al uso, siempre molesto, de las bombas, y que ofreceria, además, grandes inconvenientes respecto del agua en cuestion, tan cargada como se halla de materias incrustantes. Además, la temperatura del agua, segun veremos más adelante, excede casi el doble de la que se requiere para las diversas aplicaciones externas, y habrá, por consiguiente, necesidad de recibirla, en todo ó en parte, en algun depósito donde pueda enfriarse hasta el grado más conveniente. La mayor altura del punto de salida del agua, respecto de la planta baja del establecimiento, que forzosamente deberá ser construido al pié del montecillo, permitirá disponer el depósito de enfriamiento, de tal manera, que reciba naturalmente el agua sin la intervencion de ningun mecanismo, y en la cantidad indispensable, á fin de que, una vez lleno el depósito, aquélla se mantenga constantemente á la temperatura que se requiere para sus aplicaciones.

Este desnivel, finalmente, es tambien muy á propósito para lograr que, así los depósitos como los conductos y cañerías que sea necesario construir para el servicio, estén constantemente llenos de líquido y á una presion algo superior á la de la atmósfera, con lo cual se podrá evitar que no resulten espacios ocupados por el aire, en donde ocurriria un desprendimiento de una porcion de ácido carbónico

disuelto, y la consiguiente precipitacion del carbonato cálcico y demás principios incrustantes; lo cual, aparte de la alteracion que introduciria en la naturaleza del agua, ofreceria el inconveniente de dejar obstruidos dichos conductos á poco tiempo de estar funcionando.

La altura del *Puig de las ánimas* con relacion al nivel del mar, medida segun las presiones barométricas tomadas á las nueve de la mañana y á las tres de la tarde, durante los dias 31 de Octubre 1.º, 2.º y 3.º de Noviembre en el citado punto, y en correlacion con las observadas en el Observatorio meteorológico de Barcelona, durante los mismos dias y las mismas horas, viene á resultar 104^m660. Esta cifra está sacada del término medio de las diferencias observadas.

El manantial está situado en un punto el más á propósito para que puedan acudir á él fácil y cómodamente los enfermos de todas procedencias; puesto que, segun hemos dicho ya, se halla al pié de la estacion del ferro-carril de Barcelona á Francia. Dista de Gerona (capital de la provincia), unos siete kilómetros, que se recorren en media hora, y de esta capital, unos cuarenta kilómetros, que los trenes ganan en tres horas y media. Un buen camino, que inmediatamente afluye á la carretera de tercer orden que une Gerona con San Feliu de Guixols, le pone en comunicacion con Llagostera, Casá de la Selva y con las importantes poblaciones situadas en la costa; mientras que por el ferro-carril se puede pasar á la estacion inmediata, la de Sils, que se halla en comunicacion con la carretera de primer orden de Madrid á la frontera de Francia, y con la carretera que conduce á Santa

Coloma de Farnés, cabeza del distrito. De manera que, respecto á la facilidad y comodidad de las comunicaciones, pocas de las estaciones termales de nuestro país, podrán ofrecerlas tan ventajosas.

La circunstancia de hallarse el manantial situado en el centro de un pequeño valle, que mide un kilómetro de longitud por medio de anchura; la presencia de varias mesetas pobladas de bosque que bordean el valle, dándole un aspecto agradable y pintoresco; un país elevado, ventilado, sano, medianamente productivo y que se halla enlazado y próximo á los principales mercados y puntos de producción de la provincia, reúne todas las condiciones apetecibles para que pueda erigirse en él un establecimiento balneario que, concebido bajo un plan vasto, bien combinado y en armonía con las circunstancias especiales de la localidad y con el objeto á que va á ser destinado, podrá, á la vez, constituir un centro benéfico para la curación ó el alivio de los enfermos y un delicioso sitio de recreo, donde la buena sociedad pueda pasar agradablemente los calurosos días del verano.

CARACTERES FÍSICOS DEL AGUA

El agua que brota en el *Puig de las ánimas* es incolora, inodora, limpia, transparente y de sabor salado ligeramente lijibial. Sale á la superficie á borbotones ocasionados á la vez, por la presión interior á que debe estar sometida y por los impulsos de un gas, del cual fluye una fuerte corriente. Estando este gas bastante cargado de vapor acuoso, tan pronto como se pone en contacto del aire, especialmente durante la estación fría, dicho vapor se condensa, formando una densa nube, que se levanta del extremo del cono, ofreciéndose á la vista del espectador, que observa el fenómeno á cierta distancia, un espectáculo análogo al que observaría si estuviese presenciando un pequeño volcán en actividad.

La temperatura del líquido, tomada un cierto número de días consecutivos y en dos distintas épocas, mediante buenos termómetros, oscila entre 58°,50 y 60°,75, siendo de observar que la del surtidor más bajo mide, casi siempre, un grado más que la del superior ó más elevado.

Su densidad, tomada al pié de la fuente, á la temperatura de 14°, mediante una buena balanza de densidades del sistema Westphal, y después de haber dejado enfriar el agua convenientemente repuesta en un frasco de tapon esmerilado, resultó ser 1'0021.

Esta agua no es untuosa al tacto, antes por el contrario, despues de haberse lavado con ella las manos se nota cierto grado de asperidad. En las canales, zanjas, cañerías y demás puntos por donde pasa, deposita una incrustacion de color blanco amarillento, más ó ménos cristalina, y despues de haber recorrido algun trayecto, estando ya rebajada algun tanto su temperatura, se desarrollan en su seno dos distintas algas filamentosas, de color verde oscuro, probablemente pertenecientes al género Nostoch.

Las tierras inmediatas á los puntos por donde filtran estas aguas, así como los huecos y depresiones del terreno, preservados de la lluvia, se cubren de unas eflorescencias blancas, sedosas y de sabor lijibial.

ANÁLISIS CUALITATIVA

Una parte de los ensayos, que tienen por objeto determinar el número y naturaleza de los principios que mineralizan esta agua, fueron ejecutados al pié del mismo manantial; la mayoría de ellos, sin embargo, se practicaron en el laboratorio, especialmente, los que exigen operar sobre el líquido concentrado por evaporacion y los que requieren operaciones largas y complicadas, no siendo condicion precisa que el agua fuese tomada inmediatamente en la misma fuente.

El agua, tal como sale, restablece el color azul al tornasol enrojecido y enrojece fuertemente el papel teñido de tintura de cúrcuma; es, pues, decididamente alcalina. No altera el papel impregnado de acetato de plomo, ni el soluto de óxido de este mismo metal en sosa cáustica, de lo cual se infiere, que no contiene ningun principio de los que caracterizan las aguas sulfurosas.

En un matraz de cristal se pusieron á hervir, por espacio de dos horas, como unos 1500^{cc} de agua, manteniéndola al mismo nivel, mediante sucesivas adiciones de agua destilada, notándose que tenia lugar la precipitacion de una materia que enturbiaba fuertemente el líquido. Pasado algun tiempo dicha materia se recogió y lavó sobre un filtro, siendo después di-

suelta con notable efervescencia en ácido clorhídrico, lo cual demuestra la presencia de algun carbonato insoluble, que estaria disuelto en el agua á beneficio de un exceso de ácido carbónico, y que la ebullicion expulsó. El soluto ácido se coloreó visiblemente de rojo mediante el sulfocianuro sódico, acusando la presencia del hierro. Esta circunstancia, y con el fin de averiguar la forma que, segun era de prever, guardaria dicho metal en el agua, tal como sale del mantial, nos incitó á tratar una parte de ésta por tintura de agallas, y tan solo al cabo de algun tiempo se nos presentó una ligera tinta violada, demostrándonos que existe en el líquido una pequeña cantidad de hierro, bajo la forma de carbonato ferroso disuelto en un exceso de ácido carbónico. Otra porcion de la disolucion clorhídrica, tratada por amoniaco, y despues de filtrado el líquido, y adicionado con cloruro amónico y oxalato de la misma base, dió un precipitado, revelando la presencia de la cal, que debe hallarse en su mayor parte en estado de carbonato. El líquido separado del precipitado calcáreo, fué tratado por fosfato sódico, suministrándonos otro precipitado que acusa la existencia de la magnesia. Por el cloruro bárico se enturbió tambien visiblemente, lo cual indica que contiene ácido sulfúrico en estado de sulfato cálcico. El resto del líquido, despues de concentrado por evaporacion, se coloreó ligeramente de amarillo verdoso mediante el molibdato amónico, demostrando la presencia del ácido fosfórico en estado de fosfato térreo-alcalino, térreo ó metálico.

Luego despues se pasó á ensayar el agua, tal como resultó, habiendo sido despojada de las materias insolubles por la ebullicion. Una porcion de la misma

acusaba por el cloruro bórico la presencia de algun sulfato soluble, aunque en poca cantidad. Por el nitrato de plata, y estando el líquido acidificado con ácido nítrico, dió un precipitado abundante que caracteriza la existencia de cloruros. El molibdato amónico adicionado de ácido clorhídrico, apenas dió señales visibles de contener ácido fosfórico en estado de fosfato soluble ó alcalino. Otra porcion del líquido, despues de haberlo concentrado por evaporacion, ejercia una fuerte accion alcalina sobre los papeles coloreados, dando una muy notable efervescencia con el ácido clorhídrico, lo cual prueba que abundan en él los carbonatos alcalinos. Evaporado hasta sequedad y tratado repetidas veces por alcohol concentrado y disipado éste por la accion del calor, nos suministró un residuo, que disuelto en agua y puesto en contacto con un poco de engrudo de almidon, ioduro potásico y ácido sulfúrico diluido tomaba una ligerísima coloracion azul, señal evidente de contener ácido nitroso en estado de nitrito y en muy diminuta cantidad. En el resto del líquido se buscaron la cal y la magnesia mediante la accion de los respectivos reactivos, que dieron tan solo ligeras señales de contener dichas bases, como así debe acontecer en un agua cargada de carbonatos alcalinos, que han de ocasionar su precipitacion casi completa por la ebullicion. El mismo líquido que habia servido para esto, despues de filtrado, se evaporó hasta sequedad; se calcinó el residuo, y despues de haberlo disuelto en la precisa cantidad de agua y una vez filtrado el soluto, se ensayó con el cloruro platínico, dando un ligero precipitado que acusaba la presencia de la potasa. El líquido, por otra parte, expuesto mediante un hilo de

platino á la llama de un mechero de Bunsen, ponía de manifiesto la presencia de la sosa, por la intensa coloracion amarilla que tomaba dicha llama.

La porcion de líquido que se habia tratado por ácido clorhídrico con el objeto de reconocer en ella los carbonatos, fué evaporada hasta una fuerte concentracion, y una pequeña cantidad del mismo en un tubo de ensayo suavemente calentado con un poco de potasa cáustica, no dió señal ninguna de contener amoníaco. El resto evaporado hasta sequedad cuando se volvió á tratar por agua, dejó un residuo formado principalmente por la sílice.

Una porcion de agua evaporada en una retorta casi hasta sequedad, y recibido el residuo en una cápsula de platino, que se tapó con un obturador, se continuó calentándole hasta la completa expulsion del agua y luego despues se calcinó fuertemente. Unas ligeras estrias, apénas visibles, de una materia negruzca demostraron que, esta agua contiene una pequenísimas cantidad de algun principio orgánico, cuya naturaleza no nos ha sido posible determinar, aun operando sobre el residuo de la evaporacion de grandes masas de agua ; pero, al parecer no contiene nitrógeno, siendo probable que pertenezca á la seccion de las materias extractivas, que alguna vez se encuentran en las aguas minero-medicinales.

Se evaporaron despues hasta sequedad en una cápsula de plata 24 litros de agua, sin adiccion de carbonato sódico, puesto que por los ensayos anteriores se deducia no ser necesario dicho tratamiento. Cuando ya el líquido estaba fuertemente concentrado, se tomó una pequeña parte del mismo y se ensayó con el ácido clorhídrico y el papel de cúrcuma, tomando éste in-

mediatamente un color rojo bien pronunciado, prueba evidente que el agua contiene algun borato alcalino, indudablemente el sódico. La masa líquida se continuó evaporando hasta sequedad completa, y apurado el residuo mediante el alcohol concentrado y expulsado éste por calefaccion, se obtuvo una pequeña cantidad de materia que se disolvió en la precisa cantidad de agua, repartiendo el líquido en dos porciones. En una de ellas confirmamos la presencia del ácido nitroso por medio de la tinctura de añil y el ácido sulfúrico, y en la otra vanamente se buscaron el iodo y el bromo, apelando á todos los medios convenientes.

Una parte de la masa apurada por el alcohol, fué fuertemente acidificada con ácido clorhídrico, y despues de disipado éste por la accion del calor, se trató la materia por agua, la cual dejó un residuo bastante considerable y que principalmente debió estar formado de sílice. Separada ésta, merced á una lejía de sosa, todavía quedó una leve cantidad de materia, que fué sometida en un crisol de plata á la fusion, despues de mezclada con carbonato y un poco de nitrato sódicos. La materia fundida se trató por agua, se lavó sobre un filtro y por fin el residuo fué disuelto en agua acidulada de ácido clorhídrico en el mismo filtro. Ensayado el líquido sucesivamente por el ácido hidrofluosilícico y por el sulfato de cal disuelto, el primero dió un precipitado bien visible, y el segundo un ligero enturbiamiento despues de pasadas algunas horas. Segun esto, el agua contiene pequeñas cantidades de sulfatos de barita y de estronciana.

La otra parte de la masa salina, fué hervida con

agua destilada y se adicionó con un soluto de cloruro cálcico. El precipitado que se obtuvo se lavó, se desecó y hasta calcinó, siendo en seguida tratado por un exceso de ácido acético concentrado. El líquido resultante, despues de filtrado, fué evaporado en baño de maría hasta la completa disipacion de dicho ácido. El residuo fué luégo apurado por agua, á fin de separar los acetatos formados, y una vez logrado el objeto, se sujetó el resto á los ensayos convenientes para descubrir en él el fluor. Una pequeña parte fué calentado con ácido sulfúrico en un crisol de platino tapado con un vidrio de reloj convenientemente preparado, la otra adicionada de ácido sulfúrico se calentó en un pequeño tubo de ensayo, que mediante otro más delgado conducia los vapores en agua contenida en una copa. Ni en uno ni en otro caso pudimos descubrir la menor señal de la existencia del citado elemento.

En el soluto obtenido mediante el ácido clorhídrico se buscaron las bases térreas y las metálicas. Para esto, puesto en un matraz se expuso á una corriente de gas sulfuroso, primeramente en frío y luégo despues calentándolo gradualmente. Se prosiguió la calefaccion hasta la expulsion completa del exceso de dicho gas, la cual se facilitó mediante otra corriente de gas ácido carbónico. Transformada por este medio la base férrica en ferrosa, se procedió al tratamiento por el sulfidohídrico, mediante un aparato de Kipp. El líquido se abandonó por espacio de veinticuatro horas en una estufa á un calor suave. Se obtuvo un precipitado, que se recogió y lavó sobre un filtro y se puso despues á hervir con sulfhidrato amónico. Este reactivo disolvió una parte del precipitado, segun lo

cual debia contener algun metal de los pertenecientes al sexto grupo de la clasificacion de Fresenius, y, en efecto se encontró que existia el arsénico. Para esto, despues de haber evaporado el líquido hasta sequedad, se procuró transformar el sulfuro en arseniato mediante la accion, primeramente del ácido nítrico fumante, y luego despues, por medio de una mezcla de carbonato y nitrato sódicos. La materia se disolvió en seguida en agua, casi sin dejar residuo, se acidificó con ácido nítrico, y una parte del líquido se trató por nitrato argéntico, vertiendo encima con cuidado una capa de amoniaco, apareció una franja pardo-rojiza de arseniato argéntico en el punto de contacto de los dos líquidos; mientras que la otra parte tratada por cloruro amónico, amoniaco y sulfato de magnesia dió al cabo de algun tiempo un precipitado cristalino de arseniato amónico-magnésico. El ligero residuo negruzco que quedó sobre el filtro, despues del tratamiento por el ácido clorhídrico débil, se encontró ser formado por el óxido cúprico, que inmediatamente se descubrió tambien en la parte de sulfuro no disuelta por el sulfhidrato amónico. Aunque la cantidad era muy diminuta, se logró poner bien de manifiesto la presencia de dicho metal, sobre todo, mediante la accion del amoniaco y del ferro-cianuro potásico y despues de haberlo dispuesto bajo la forma más conveniente á fin de que la accion de dichos reactivos se ofreciera con toda claridad. No fué posible descubrir en el precipitado obtenido por el sulfidohídrico, por lo ménos en cantidades apreciables, ningun otro metal de la quinta ni sexta seccion de Fresenius, que eran, en tal caso, los que podian existir.

El líquido separado del precipitado formado por el sulfidohídrico, puesto en un matraz casi lleno, se trató por cloruro amónico, amoniaco y sulfhidrato amónico, se tapó con un tapon de cautchú, y se abandonó por espacio de veinticuatro horas en una estufa, al objeto de precipitar las tierras y los metales no precipitables por sulfidohídrico en el seno de un líquido ácido. Se formó un precipitado bastante notable, que despues de recogido y lavado, fué disuelto, en el mismo filtro donde se recogió, en agua acidulada de ácido clorhídrico, la cual dejó un ligero residuo de color negruzco.

El soluto fué hervido con un poco de ácido nítrico, á fin de transformar la base ferrosa en férrica; hecho lo cual, se le adicionó suficiente cantidad de cloruro férrico, para que una gota del líquido se enturbiara visiblemente puesta en contacto con otra de amoniaco sobre un cristal de reloj. Se evaporó el líquido casi hasta sequedad y se volvió á diluir en agua, se neutralizó por medio del carbonato sódico la mayor parte del ácido libre que contenia, y se precipitaron los óxidos férrico y alumínico existentes, mediante la accion del carbonato bárico. El precipitado fué hervido con una lejía de sosa, y separada la parte insoluble de óxido férrico por filtracion, el líquido precipitó inmediatamente que se trató por cloruro amónico: contenia, pues, alumina. Así la parte de óxido férrico como el líquido en que se habia precipitado la alumina, fueron mezclados evaporados hasta sequedad y calcinados con una mezcla de nitrato de potasa y carbonato de sosa, con el fin de descubrir el cromo, no percibiéndose señal ninguna de la existencia de este metal.

El soluto que resultó despues del tratamiento con el carbonato bárico, una vez hervido con ácido clorhídrico, fué neutralizado por el amoniaco, y en seguida tratado por el sulfidrato de dicha base. Resultó otro precipitado, del cual una pequeña parte fué calcinada sobre una lámina de platino, adicionándole algunas gotas de lejía de sosa, hasta que tomó el color verde característico del camaleon mineral ó sea el manganato de sosa, y la otra parte mezclada con borax fundido y puesta en una espiral de platino, suministró una perla de color violado, revelando una y otra reaccion la presencia del manganeso. No fué posible descubrir en el resto ningun otro metal de los pertenecientes á la tercera seccion de Fresenius, que eran los únicos que en tal caso podian formar parte del precipitado.

Por último en el residuo dejado por el ácido clorhídrico sobre los sulfuros que precipitó el sulfidrato amónico, mediante el borax y llevándolo al soplete, se descubrió el cobalto, por la perla de magnífico color azul que se obtuvo. En vano se intentó encontrar en el mismo residuo el metal níquel, con el cual suele ir mezclado, en caso de que existiese sería en cantidades inapreciables.

Con el objeto de buscar las sustancias que pueden hallarse en muy diminutas cantidades, se apeló á una parte del residuo que habian dejado 200^{lit} de agua evaporados hasta sequedad, reservando la mayor porcion del mismo para reconocer, más tarde, las cantidades de algunas de dichas sustancias. Tratado repetidas veces par alcohol de 90°, inútilmente se buscaron, en el residuo de la evaporacion de este vehículo, el iodo y el bromo. La masa salina jun-

to con el resto de las materias disueltas por el alcohol, fueron fuertemente acidificadas por ácido clohídrico á fin de separar luego la sílice, y en vano se buscó otra vez el fluor, que en tal caso debia acompañar á dicha materia en estado de fluoruro insoluble.

La parte soluble en agua fué tratada por agua de barita, á fin de aislar los álcalis en estado de cloruros, y despues de haber separado el exceso de dicho reactivo, y de haber purificado convenientemente las expresadas sales, hasta obtener un soluto completamente incoloro, y que no precipitaba ni por el amoniaco ni por el carbonato amónico, fué evaporado hasta sequedad. La masa salina se apuró, mediante varios tratamientos sucesivos con una mezcla de éter y alcohol absoluto, adicionados de algunas gotas de clorhídrico, al efecto de separar el cloruro lítico que podia contener, y el residuo de la evaporacion de estos vehículos, ligeramente humedecido por la accion espontánea del vapor acuoso del aire, fué ensayado en el espectroscopo, dando perfectamente visible la raya característica del litio entre los números 32 y 34 de la escala, raya que se distingue por su color encarnado intenso y por ser una de las más fugaces.

La parte de los cloruros no disuelta por el alcohol y el éter, fué tratada por agua y por cloruro platínico neutro, y despues de un reposo de veinticuatro horas se recibió el precipitado de cloro-platinato en un filtro. En este estado fué lavado repetidas veces con agua hirviendo, ensayando el líquido en el espectróscopo, despues de cada adicion del agua. Al principio todavía predominaba, sobre todas, la raya característica

del sodio, y luego despues tan solo pudieron notarse las rayas roja y violada que ofrece el potasio. Continuando así los ensayos y las lociones hasta la completa desaparicion del precipitado, nunca aparecieron señales que revelaran la existencia del cæsio, del rubidio, ni del thalio.

Hé aquí ahora en resúmen todas las sustancias que hemos podido descubrir en el agua objeto del exámen:

SUSTANCIAS HALLADAS POR EL ANÁLISIS CUALITATIVO

| | |
|--|-------------------|
| Ácido carbónico libre y combinado. | Litio. |
| » sulfúrico. | Bario. |
| » silíceo. | Estroncio. |
| » fosfórico. | Calcio. |
| » bórico. | Magnesio. |
| » nitroso. | Aluminio. |
| » arsenioso. | Hierro. |
| Cloro (formando parte de varios cloruros.) | Manganeso. |
| Potasio. | Cobalto. |
| Sodio. | Cobre. |
| | Materia orgánica. |

ANÁLISIS DE LAS INCRUSTACIONES Y EFLORESCENCIAS

Con el fin de reconocer la composicion de las incrustaciones que deposita el agua, se disolvieron unos 200 gramos de dicha materia en agua fuertemente acidulada con ácido clorhídrico, en cuya operacion un abundante desprendimiento de gas ácido carbónico, vino á indicarnos que, en su ma-

yor parte, estos depósitos estaban formados por carbonatos insolubles en agua, que no sea cargada del mencionado gas. Quedó una porción de la materia sin disolver, formada en su mayor parte por la sílice, la cual fué eliminada mediante sucesivos tratamientos con ácido fluorhídrico adicionado de sulfúrico. Resultó un pequeño residuo, en el que reconocimos el sulfato de barita, y luego después el de estronciana, empleando, para ello, el mismo procedimiento que se ha descrito al tratar del exámen del residuo, que en condiciones análogas, se obtuvo al practicar el análisis cualitativo del agua. Procediendo en seguida sobre la disolución clorhídrica, de la misma manera que se ha expuesto anteriormente al ocuparnos del exámen analítico del agua, se han descubierto sucesivamente el ácido sulfúrico, que además de sulfato de barita y de estronciana debe formar probablemente sulfato de cal; el arsénico que, según veremos más adelante, se encuentra en estado de arsenito; el hierro bajo la forma de óxido férrico; el cobre y el manganeso, bajo la de carbonato el primero y de óxido manganeso-mangánico el segundo (1); la cal, en tan crecida cantidad, que desde luego se infiere que el carbonato de esta base forma la masa principal de las incrustaciones; la magnesia, también en estado de carbonato; la alúmina; y por fin una pequeña cantidad de ácido fosfórico, formando probablemente fosfato con esta última base y tal vez con la cal.

Calentada después en un crisol de platino hasta la temperatura del rojo, una porción de la materia, convenientemente pulverizada, después del enfria-

(1) No ha sido posible determinar bien la presencia del cobalto, que no cabe duda se encuentra entre los elementos que mineralizan el agua.

miento se notó que habia adquirido un color ceniciento, sin que se notara el olor que tanto caracteriza á las materias sulfonitrogenadas de origen orgánico cuando se carbonizan ó se queman. La aparicion del mencionado color, sin embargo, demuestra la presencia de una sustancia orgánica, y con el intento de reconocer si era el ácido crénico ó el apocrénico, que suelen acompañar al óxido ferroso en algunas aguas, se puso á hervir una buena porcion de la materia con una lejía de sosa, se filtró el líquido y en una parte de él se buscaron inútilmente dichos ácidos mediante los respectivos reactivos. Es probable, pues, que esta materia sea una de las que se llaman extractivas y cuya naturaleza no se ha podido determinar todavía.

En el resto del líquido alcalino se pudo reconocer que el arsénico se hallaba bajo la forma de arsenito, sin mezcla de arseniato. Para esto una parte del mismo previamente neutralizado con ácido acético, se trató por nitrato de plata, apareciendo un ligero enturbiamiento blanco debido, sin duda, á la pequeña cantidad de cloruros que acompañan á la sosa (1), y la otra tratada por ácido clorhídrico, amoniaco y sulfato de magnesia no dió señal ninguna de precipitado, aun despues de pasadas veinticuatro horas; mientras que otra porcion igualmente acidificada con ácido clorhídrico, dió al poco tiempo, y sin necesidad de calentar el líquido, un enturbiamiento amarillo mediante el sulfidohídrico, demostrando la presencia del ácido arsenioso.

La porcion de materia que habia sido calcinada para descubrir en ella la sustancia orgánica, se trató

(1) Tal vez fuere de arsenito argéntico mezclado con cloruro.

despues con los diferentes reactivos á propósito para reconocer en ella el fluor. El resultado fué, como era de esperar, negativo, por lo mismo que este elemento, segun se ha expuesto en otro lugar, no forma parte del agua objeto de nuestras investigaciones.

En resúmen, los depósitos incrustantes que con tanta abundancia forma el agua minero-medicinal de Caldas de Malavella, en su mayor parte, están constituidos por el carbonato de cal, en tanto que la piedra del *Puig de las ánimas*, se ha explotado como material á propósito para la fabricacion de cal cáustica de buena calidad; conteniendo, además, pequeñas cantidades de carbonatos magnésico, manganeso y cúprico, ácido fosfórico, probablemente en estado de fosfato aluminico ó cálcico, sulfatos cálcico, bórico y estróncico, óxido férrico amarillo, ácidos arsenioso y silícico, y una pequeña cantidad de una materia orgánica de naturaleza desconocida.

Las eflorescencias, como indica ya su sabor lijibial, están principalmente formadas por el carbonato sódico, al cual acompañan pequeñas cantidades de sulfato cálcico, óxido férrico y de cloruros cálcico y magnésico.

ANÁLISIS CUANTITATIVA

I

TRABAJOS PRACTICADOS AL PIÉ DEL MANANTIAL

Una vez ejecutados al pié de la misma fuente los ensayos más indispensables para reconocer los principios, así sólidos como gaseosos, predominantes en el agua que se trataba de analizar, y obtenidos ya los datos suficientes para poder deducir á qué grupo de la clasificación pertenecía, esto es, que se trataba de un agua *salino termal*, pudiéndonos la calificar de *alcalino-carbonatada* por la calidad y cantidad de las sustancias que más sobresalen en ella, se procedió á llenar los vasos, que más tarde debían servir para fijar la cantidad total de ácido carbónico que contenía, é inmediatamente se pasó á reconocer la naturaleza y cantidad de los gases, ya de los contenidos en disolución, ya de los que se desprenden en burbujas al través de la misma agua.

GASES CONTENIDOS EN DISOLUCION EN EL AGUA. En un matraz armado de un tubo abductor, mediante un buen tapon de cautchú, se puso á hervir el agua medicinal por espacio de ocho horas, recibiendo los gases en un tubo graduado lleno de un soluto saturado de sal comun, y que habia sido hervido de antemano. El agua se tomó tal como sale del manantial

á la temperatura de 59° y á la presión de 755^{mm} del barómetro. Por un ensayo, practicado de antemano, sobre una cantidad determinada de agua, siendo la capacidad del matraz juntamente con la del tubo abductor de $1^{\text{lit}}235$, se vino en conocimiento que, el volumen del agua sujeta al ensayo á la temperatura de 15° , y á la presión ordinaria mediría $1,219$. El gas recogido en el tubo graduado, fué casi totalmente absorbido por la potasa cáustica, quedando tan solo un residuo que ocupaba próximamente 1^{cc} á la temperatura de $8^{\circ}5$, y á la presión de 755° barométricos. Repetido el ensayo, los resultados fueron sensiblemente los mismos. El volumen del residuo no sufrió la menor variación, después de haber permanecido por espacio de cuatro horas en contacto con un fragmento de fósforo. Según esto, el agua objeto del examen, no contiene oxígeno, acusando tan solo una notable cantidad de ácido carbónico, acompañado del insignificante volumen de $0^{\circ}8^{\text{cc}}$ de nitrógeno por litro de agua. Tratándose de una tan insignificante cantidad, nos hemos creído excusados de sujetar esta cifra á los correspondientes cálculos para deducir el volumen que ocuparía á la temperatura de 0 , y á la presión de 760^{mm} . También consideramos inútil medir el volumen del ácido carbónico obtenido, toda vez que se ha de fijar la cantidad total en peso que contiene el agua, y, es difícil, ó, acaso imposible decidir, cuáles son las cantidades de este gas que se encuentra libre, de las que forman carbonato ó bicarbonato. Tan solo puede establecerse, con seguridad, la cantidad fijada por las bases, formando carbonato á la temperatura de 180° que es á la que se ha sometido el residuo fijo que deja el agua, deduciéndose que el resto, se

hallará una parte, formando bicarbonato, y la otra parte simplemente disuelta; y es principalmente á esta última cantidad indeterminada, á la que se debe que se mantengan disueltas algunas de las sales insolubles en agua pura.

GASES QUE SE DESPRENDEN EN BURBUJAS AL TRAVÉS DEL AGUA. Habiéndose recogido en un tubo graduado 100^{cc} de gas y una vez sometidos á la acción de la potasa cáustica, fueron absorbidos 97·5, habiéndose verificado las mediciones, pasado algun tiempo, á la temperatura y á la presión que se notaban en el ambiente. La insignificante cantidad de residuo que quedaba, despues de verificada la absorcion por la potasa, no nos permitia reconocer, con seguridad, la naturaleza de dicho residuo. Esta circunstancia nos indujo á recoger y examinar cantidades mucho mayores de la mezcla gaseosa. A este fin se llenaron dos grandes frascos de tapon esmerilado, que con los cuidados indispensables para evitar la entrada del aire, fueron trasladados al laboratorio para ser más cómodamente sometidos á exámen. Una vez allí, se midió el gas á la temperatura de 16° y á la presión de 754^{mm}, ocupando un volúmen de 2^{lit}347^{cc}, de los cuales fueron absorbidos por la potasa cáustica 2^{lit}283, quedando tan solo por residuo 64^{cc}, no habiendo sufrido variacion sensible el termómetro, y siendo la altura del barómetro 750^{mm}. El residuo fué puesto en contacto de fósforo por espacio de ocho horas, sin que se notara señal ninguna de disminucion en el volúmen, manteniéndose el termómetro y el barómetro respectivamente á las alturas indicadas anteriormente. Se inmergió una cerilla encendida en el tubo que contenia este residuo, resultando ser un gas incombustible é im-

propio para sostener la combustion, caracteres que juntamente con los apreciados anteriormente, revelan que no puede ser otra cosa más que el nitrógeno.

Infiérese de esto que el gas que fluye de la fuente tampoco contiene oxígeno, y que es el ácido carbónico mezclado con 27'5^{cc} por litro de gas nitrógeno, que es próximamente la composición que ofrece la mezcla gaseosa disuelta en el agua.

II

TRABAJOS PRACTICADOS EN EL LABORATORIO

Ejecutadas ya todas las investigaciones que podían practicarse al pié de la fuente, se llenaron de agua mineral unos cuantos frascos de tapon esmerilado de 2 y 3 litros de cabida, que fueron trasladados al laboratorio para la ejecución de los ensayos más delicados y que tan solo exigen pequeñas cantidades de líquido; mientras que, para aquellos en que se requiere evaporar grandes masas, se dispuso que un comisionado, que recibió las instrucciones á propósito, el Sr. D. Benito Murlá, remitiera sucesivamente las cantidades, á medida que se necesitaran, reponiéndolas en dos grandes redomones cubiertos de mimbres y de 25 litros de capacidad. Hé aquí, ahora, la serie de trabajos que se han ejecutado para fijar las cantidades de las principales sustancias, que mineralizan esta *interesante* agua medicinal.

RESÍDUO FIJO QUE DEJA EL AGUA. Se verificaron

cinco ensayos consecutivos, evaporando cada vez 200^{cc} de agua en una cápsula de platino puesta en baño de maría, y sujetando el residuo á la estufa de aire á la temperatura de 180° hasta que no variaba de peso.

La serie de cifras obtenidas, juntamente con las cantidades de residuo correspondientes á un litro de agua, fueron de menor á mayor las siguientes :

| | | | | |
|------------|--------|-----------------------|--------|-------------------|
| 1.º ensayo | 0'6140 | por 200 ^{cc} | 3'0700 | por litro de agua |
| 2.º id. | 0'6144 | id. | 3'0720 | id. |
| 3.º id. | 0'6145 | id. | 3'0725 | id. |
| 4.º id. | 0'6147 | id. | 3'0735 | id. |
| 5.º id. | 0'6149 | id. | 3'0745 | id. |

Se adoptó la cantidad 0'6145, ó sea la de 3'725 para un litro de agua, como siendo la que representa el término medio de los resultados obtenidos.

ACIDO CARBÓNICO. La cantidad total de este ácido se ha medido fijándolo mediante el cloruro cálcico amoniacal, que, como es sabido, al cabo de algun tiempo en frio, ó inmediatamente, si se calienta suavemente el líquido, lo precipita en estado de carbonato cálcico. Para esto, en dos frascos de tapon esmerilado, que habian sido exactamente medidos de antemano, se pusieron, en uno 55^{cc} de reactivo y en el otro 77^{cc}, á fin de que despues de llenos de agua mineral, y estando ésta á la temperatura ordinaria, recibiesen exactamente el mismo volúmen, ó sea el de 337^{cc} de dicho líquido. Ambos se llenaron con las debidas precauciones para evitar escapes del gas ácido carbónico, estando el reactivo bien limpio y transparente; y despues de haberlos tapado herméticamente, fueron trasladados al laboratorio, en don-

de se dejaron en reposo por algunos dias en un sitio caliente. Hecho lo cual, se abrieron con cuidado, se decantó la mayor parte del líquido perfectamente limpio, valiéndonos de un sifon, y luego se recibió el precipitado sobre un filtro. La parte de éste adherida á las paredes del frasco, despues de bien lavada con agua hervida y asociada con amoniaco puro, fué disuelta en la precisa cantidad de ácido clorhídrico y nuevamente precipitada por carbonato sódico; y una vez lavado el producto, se agregó á la masa principal.

La totalidad del carbonato cálcico obtenido, despues de bien lavado, desecado á 180°, enfriado en la campana de desecacion y con eliminacion de las cenizas del filtro, resultó ser:

Primer ensayo 4^g6236
Segundo id 4^g6235

Un litro de agua, segun el correspondiente cálculo, hubiera suministrado 4^g9345; y la cantidad de ácido carbónico correspondiente calculada, considerando este precipitado como carbonato cálcico puro, seria 2^g1707. Mas hay que considerar que el precipitado que se obtiene se halla mezclado con pequeñas porciones de otros principios (sílice, óxido férrico, magnesia, ácido fosfórico, etc.), segun lo cual, no puede considerarse la expresada cantidad como siendo la que exprese fielmente el peso del ácido carbónico contenido en el agua. Por esto, y á fin de poder deducir la cantidad exacta, creimos indispensable acudir al medio de apreciarla por eliminacion, empleando para ello el alcalímetro de Geisler. Con este

propósito fué por lo que operamos sobre una cantidad considerable de agua, á fin de obtener una masa de precipitado suficiente para poder practicar un buen número de ensayos. Se ejecutaron hasta seis sucesivos, suministrándonos las cifras que ponemos á continuacion, correspondientes á la cantidad de agua fijada como tipo, ó sea la de un litro.

| | |
|-----------------|---------------------|
| 1. ^a | 2 ^o 130 |
| 2. ^a | 2 ^o 1338 |
| 3. ^a | 2 ^o 136 |
| 4. ^a | 2 ^o 138 |
| 5. ^a | 2 ^o 140 |
| 6. ^a | 2 ^o 1418 |

Se adoptó el número 2^o136 como siendo el término medio de los resultados obtenidos.

ACIDO SULFÚRICO. Este fué dosificado en estado de sulfato de barita, empleando un litro de agua y tomando todas las precauciones para asegurarnos de la pureza del precipitado. Los resultados obtenidos en tres distintos ensayos los expresan las cifras siguientes:

| | |
|------------------------|---------------------------------------|
| 1 ^{er} ensayo | 0 ^o 1052 sulfato de barita |
| 2. ^o id. | 0 ^o 1064 |
| 3. ^o id. | 0 ^o 1068 |

Se adoptó el número 0^o1060 como término medio de los obtenidos. La cantidad de ácido sulfúrico que representa es, segun cálculo, 0^o0364.

ACIDO SILÍCIICO. Para dosificar este compuesto se practicaron dos ensayos, empleando cada vez dos litros de agua, que fué fuertemente acidificada con ácido clorhídrico en el mismo frasco en que estaba

repuesta, el cual fué tapado con un obturador. Se evaporó el líquido hasta sequedad en una cápsula de platino puesta en baño de maría, y se desecó el residuo, exponiendo la cápsula por espacio de cuatro horas en una estufa de aire y á una temperatura que no pasaba de 200°. Se volvió á tratar con ácido clorhídrico debilitado y á desecarlo nuevamente, aplicando las mismas precauciones que antes, y se repitió este tratamiento por tercera vez, con el fin de asegurar la completa insolubilidad de la sílice. Recibida finalmente sobre un filtro, y lavada sucesivamente con agua acidulada de clorhídrico y con agua pura, fué por último fuertemente calcinada en el fuego de una lámpara fragua. Los resultados obtenidos, hecha la eliminacion del peso de las cenizas del filtro, los expresan los números siguientes:

| | |
|----------------------------------|--------|
| 1 ^{er} ensayo | 0'1562 |
| 2.º id. | 0'1566 |

El término medio es 0'1564 que por litro resulta 0'0782.

CLORO. Este elemento fué dosificado bajo la forma de cloruro argéntico. Se verificaron tres ensayos, tomando para cada uno 1/2 litro de agua, y ejecutadas las operaciones con los cuidados indispensables para lograr la exactitud se obtuvieron los resultados siguientes:

| | |
|----------------------------------|--------|
| 1 ^{er} ensayo | 0'6210 |
| 2.º id. | 0'6211 |
| 3.º id. | 0'6212 |

Se tomó como término medio el segundo, que se-

gun calculo arroja 0'3070 de cloro por litro de agua.

HIERRO. La dosificacion de este metal se obtuvo en estado de óxido férrico inmediatamente despues de la del ácido silícico, empleando los mismos líquidos, de los cuales se habia separado este último principio. Para esto, dichos líquidos fueron hervidos con un poco de ácido nítrico; y luego despues de haber sido concentrados en baño de maría, se precipitó el óxido férrico mediante un exceso de amoniaco. El precipitado, recogido y lavado, fué nuevamente disuelto en ácido clorhídrico y vuelto á precipitar por el amoniaco, en cuya operacion no dejó residuo sensible. El peso del óxido obtenido despues de lavado y desecado, habiendo practicado dos ensayos sobre dos litros de agua fué:

| | |
|----------------------------------|--------|
| 1 ^{er} ensayo | 0'0097 |
| 2.º id. | 0'0093 |

Como término medio se adoptó el número 0'0095, cuya cantidad corresponde á la de 0'00475 por litro de agua; que representa en óxido ferroso 0'00426 y en hierro 0'00332. La cantidad de óxido férrico obtenida por este medio, no es exactamente la que contiene el agua, por cuanto dicho óxido se precipita juntamente con la alúmina y el ácido fosfórico. Las cantidades de estos dos principios son, sin embargo, tan insignificantes en el presente caso, que bien puede dejarse desapercibida la pequeña diferencia que introducen en las cifras encontradas.

CALCIO. El líquido, despojado del óxido férrico, sirvió para dosificar este radical férreo-alcalino, precipitándolo en estado de oxalato cálcico mediante el

oxalato amónico y prévia la adición de una buena cantidad de cloruro amónico y de amoniaco. El precipitado obtenido fué redisuelto en ácido clorhídrico y nuevamente depositado, neutralizando el líquido por amoniaco; y despues de bien lavado y desecado, se le convirtió en carbonato, por medio de la calcinacion, tomando las precauciones que se recomiendan para evitar que resultara cal libre. A pesar de esto comprobados los resultados en dos ensayos consecutivos, apelando al recurso de reducir el carbonato á cal cáustica y luego á sulfato, y llevando estos dos compuestos á la balanza, las cantidades obtenidas demuestran que en el primer ensayo la calcinacion habia reducido una parte del carbonato. Cuando ocurre este accidente, adoptamos los medios de comprobacion, que consisten en reducir el carbonato á cal ó á sulfato, prefiriéndolos al procedimiento que estriba en apelar á la accion que ejerce el carbonato amónico, que carbonata á la parte de base que queda libre; por cuanto en esta operacion se requiere mucho tino para desecar bien la materia, sin tropezar con el inconveniente de descomponer otra vez una parte del carbonato.

Los resultados obtenidos en dos ensayos, operando sobre dos litros de agua, fueron:

| | | |
|-------------------------|--------|-------------------------|
| 1. ^{er} ensayo | 0'2754 | carbonato cálcico |
| — | — | 0'1566 cal |
| — | — | 0'3799 sulfato cálcico. |
| 2. ^o ensayo | 0,280 | carbonato cálcico |
| — | — | 0'157 cal |
| — | — | 0'3807 sulfato cálcico. |

Tomamos el número 0'157 de cal del segundo ensayo que se confunde con el obtenido en el primero, ó sea, 0'1566. Dicha cifra arroja los números 0'056 de calcio y 0'0785 de cal para un litro de agua.

MAGNESIO. Despues de la dosificacion del calcio siguió la del magnesio, operando sobre los mismos líquidos. Estos fueron evaporados hasta sequedad en baño de maría; se calentó gradualmente el residuo, teniendo la cápsula tapada con una lámina de platino, y se prosiguió la calefaccion hasta haber expulsado por completo las sales amoniacales. La materia fué en seguida disuelta en agua ligeramente acidulada de ácido clorhídrico, se filtró el soluto para separarle una levísima cantidad de una materia carbonosa, y se procedió á la precipitacion de la magnesia por medio del fosfato amónico neutro, al que se añadió un poco de amoniaco. Despues de veinticuatro horas se filtró el líquido claro; se hizo desprender la parte de precipitado adherido á las paredes del vaso y se lavó éste repetidas veces con una parte del líquido filtrado, y al final con una mezcla de agua y amoniaco, que sirvió para acabar de lavar el producto. El precipitado, que es de fosfato-amónico-magnésico, fué inmediatamente desecado y convertido en pyrofosfato mediante la calcinacion, despues de lo cual, se dejó enfriar debajo la campana y se llevó á la balanza.

Los resultados obtenidos en dos ensayos, operando sobre dos litros de agua, fueron los siguientes:

1^{er} ensayo 0'0901 de pyrofosfato magnesio
2.^o — 0'0832 id. id.

Se tuvo ocasion luego de practicar un tercer ensa-

yo, operando sobre tres litros de agua y nos suministró 0'1279 de pyrofosfato. Este número viene á interponerse entre los dos primeros, de suerte que fué el que tomamos definitivamente. Segun cálculo corresponde á 0'01536 de magnesia y 0'009216 de magnesio por litro de agua.

POTASIO Y SODIO. En las aguas madres resultantes de los ensayos anteriores, dosificamos los radicales alcalinos, bajo la forma de cloruros. Primeramente se trataron por agua de barita en exceso, se filtró el líquido al cabo de veinticuatro horas; se sujetó en seguida á una corriente de gas ácido carbónico para despojarle del exceso de dicha base; se filtró nuevamente; se le añadieron unas dos gotas de ácido sulfúrico diluido y se evaporó hasta sequedad, despues de haberle añadido una porcion de cloruro amónico. Por dos veces consecutivas se calcinó en la cápsula asociándole cada vez sal amónica, á fin de asegurar la completa transformacion de los álcalis en estado de cloruros. Finalmente, la masa salina disuelta en agua y viendo que no se enturbiaba por el amoniaco, ni por el carbonato amónico, fué sin embargo filtrada y evaporada hasta sequedad, entreteniendo el residuo á una temperatura bastante elevada, pero insuficiente para que se perdieran y volatilizaran en parte los cloruros. Hecho esto se llevó la cápsula á la campana, é inmediatamente despues de fria á la balanza.

El peso total de los cloruros obtenidos, fué:

| | |
|---------------------------------|--------|
| 1 ^{er} ensayo. | 5'9435 |
| 2.º id. | 5'9010 |
| Término medio. | 5'9225 |

- La notable divergencia que existe entre los núme-

ros obtenidos en los dos ensayos, nos obligó á practicar un tercero, operando sobre un litro de agua tomada directamente y sin la prévia precipitacion de la sílice, óxido férrico, cal y magnesia. El resultado obtenido fué un número, que se interpone entre el del segundo ensayo y el que forma el término medio, ó sea 5'9216 (1), en vista de lo cual, nos decidimos á tomar definitivamente el que expresa dicho término medio, como siendo el que más verosímilmente se aproxima á la exactitud.

La cantidad 5'92225 corresponde á la mezcla de cloruro potásico y cloruro sódico, haciendo abstraccion de la insignificante cantidad de sal lítica que puede haber, que no puede influir notablemente en los resultados.

Para averiguar luego las cantidades relativas de los dos cloruros, se apeló al procedimiento que consiste en dosificar la totalidad del cloro que contienen, y deducir mediante el cálculo, qué cantidad corresponde á cada uno y por consiguiente las que se refieren á los respectivos radicales.

Se practicaron dos ensayos sobre la mezcla de las masas salinas obtenidas, con el fin de deducir la cantidad total de cloro que contenian, y se obtuvo la cifra 3'49209, correspondiente á la cantidad escogida por término medio encontrada en dos litros, ó sea, 5'92225 de masa salina.

Dicha cantidad de cloro unida al potasio formaria 7'3393 de cloruro potasio puro.

Ahora restando de esta cantidad la encontrada de cloruros, debe resultar una diferencia proporcional

(1) Correspondiente á 2 litros de agua.

á la que existe entre los equivalentes de entrambos cloruros. Esta diferencia resulta ser :

$$\begin{array}{r} 7\cdot3393 \\ 5\cdot92225 \\ \hline 1\cdot41705 \end{array}$$

La diferencia entre los equivalentes de los dos cloruros es: 74'61 de cloruro potásico, 58'5 de cloruro sódico=16'11. Ahora, para encontrar la cantidad de esta última sal contenida en la mezcla, se establece la siguiente proporción:

$$\begin{array}{r} 16\cdot11 : 58\cdot5 :: 1\cdot41705 : x \\ \hline 1\cdot41705 \times 58\cdot5 \\ \hline = 5\cdot1457 \\ 16\cdot11 \end{array}$$

Por un cálculo idéntico se encontraría también la de cloruro potásico, pero se puede hallar, más sencillamente, por diferencia entre la cantidad total de los cloruros y la del cloruro sódico.

$$\begin{array}{r} 5\cdot92225 \text{ cloruros potásico y sódico.} \\ 5\cdot14570 \text{ cloruro sódico.} \\ \hline 0\cdot77655 \text{ — potásico.} \end{array}$$

Las cantidades de sodio, sosa, potasio y potasa deducidas de las halladas respectivamente de uno y otro cloruro son:

$$5\cdot1457 \text{ de cloruro sódico} = 2\cdot023 \text{ de sodio} = 2\cdot726 \text{ de sosa.}$$

$$0\cdot77655 \text{ de cloruro potásico} = 0\cdot407 \text{ de potasio} = 0\cdot490 \text{ de potasa.}$$

Habiendo operado sobre dos litros de agua, dichas

cantidades para reducir las á las correspondientes al tipo escogido, ó sea un litro, deben partirse por mitad, resultando ser respectivamente:

1'0115 de sodio 1'363 de sosa.

0'2035 de potasio 0'245 de potasa.

Despues de esto se pasó á dosificar algunos de los principios que se hallan en pequeñas cantidades en el agua, apelando al residuo de la evaporacion de 25 litros de agua para el aluminio y el ácido fosfórico, y al de 200 litros para los demás. Este último cuidadosamente recogido y desecado por porciones, que sucesivamente se llevaron á la estufa de aire mantenida á 180°, pesó 615^{gr}78. Procuramos fijar este dato á fin de poder referir, por medio del cálculo, las cantidades de los principios halladas por el análisis de dicho residuo, dividido en porciones, á las correspondientes á un litro de agua.

ALUMINIO. Para dosificar este metal, se evaporaron hasta sequedad en una cápsula de plata 25 litros de agua. Del residuo obtenido se eliminó la sílice por el procedimiento ordinario, y en seguida se trataron los líquidos resultantes por amoniaco. El precipitado que se obtuvo se disolvió en ácido clorhídrico; se adicionó al soluto un poco de ácido tartárico y amoniaco, y despues de pasadas cuarenta y ocho horas, se precipitó el hierro mediante el sulfhidrato amónico, empleando para ello todas las precauciones indispensables para asegurar el buen éxito de esta operacion. En seguida, se evaporó el líquido á sequedad, despues de haberle adicionado un poco de carbonato sódico y de nitrato potásico puros; se cal-

cinó fuertemente la materia hasta obtener una masa blanca; ésta se disolvió en agua acidulada de ácido clorhídrico, y se precipitó la alúmina mediante el amoniaco. El precipitado recogido, lavado y pesado acusó 0'0151. Como el agua en cuestión contiene ácido fosfórico, este precipitado ha de estar formado por una combinación definida de este ácido con la alúmina, y cuya fórmula es $Al^2O^3 PhO^5$; ó bien, debe ser una mezcla de este compuesto y de alúmina, siempre y cuando el ácido se encuentre (relativamente á la base en menor proporción). Habiéndonos asegurado, sin embargo, que más bien predomina en cantidad el ácido fosfórico, por lo que expondremos al tratar de la dosificación de este principio, se debe considerar que el precipitado alumínico obtenido es de fosfato puro, sin mezcla de alúmina libre. Hechos los correspondientes cálculos, la cantidad de alúmina que contiene, resulta ser: 0'00625, que por litro corresponde á 0'00025 y á 0'000133 de aluminio.

ÁCIDO FOSFÓRICO. Al propio tiempo que se practicó la dosificación de la alúmina, se pudo reconocer la cantidad de este ácido. Hemos dicho ya, que la citada base se obtuvo en estado de fosfato, constituyendo un compuesto definido que pesó 0'0151. Según cálculo, esta cantidad contiene 0'00034 de ácido fosfórico por litro de agua. Ahora, esta cantidad, tan solo es una parte del total contenido en el agua, pasando la otra parte, en estado de fosfato soluble, al agua separada del precipitado de fosfato alumínico insoluble. Para apreciar esta otra porción, se trató el líquido por sulfato magnésico, y se dejó en reposo por espacio de veinticuatro horas. Se obtuvo un pre-

cipitado de fosfato amónico-magnésico, que sujetado á tratamientos apropiados, suministró 0'01157 de pyrofosfato-magnésico puro, el cual arroja en ácido fosfórico 0,00063 por litro de agua, cuya cantidad sumada, con la anterior, asciende á un total de 0'00097.

BARIO. Para dosificar este metal, se tomó una cantidad del residuo obtenido de la evaporacion de 200 litros de agua, la cual pesaba 252^{gr}7532, y se trató por ácido fluorhídrico mezclado con sulfúrico, hasta eliminar por completo la sílice que contenia. El residuo se sometió al fuego de una lámpara fragua en una cápsula de platino, despues de haberlo mezclado con un poco de carbonato de sosa puro. Una vez conseguida la fusion de la mezcla, se trató por agua, se filtró y lavó la parte insoluble, y trasladado el embudo sobre otro vaso, se disolvió, esta última, en agua acidulada de ácido clorhídrico. En el soluto obtenido se precipitó la barita mediante el ácido sulfúrico. El precipitado, despues de filtrado, se puso en maceracion con carbonato amónico por espacio de veinticuatro horas, al cabo de cuyo tiempo, se determinó la caida del líquido en otro vaso, y se lavó perfectamente. El vehículo se mezcló con cuidado con el obtenido anteriormente, y del cual se habia precipitado la barita, se neutralizó con amoniaco y con carbonato amónico, y se guardó para la dosificacion de la estronciana.

Como quiera que en el líquido del cual se ha separado la sílice, quedan todavía pequeñas porciones de barita y de estronciana, que aparecen sucesivamente en varios precipitados, á medida que se van separando y dosificando los demás principios, se juntaron

todos ellos, y mediante tratamientos apropiados se separó cuidadosamente la barita, de la estronciana y de la cal. El sulfato bórico, nuevamente obtenido se juntó con el separado de la sílice y el todo se pesó, dando 0'08044 que, según cálculo, corresponde á 0'00098 por litro de agua, estando compuesto de 0'000337 de ácido sulfúrico, 0'00643 de barita. Esta cantidad de barita contiene 0'000575 de bario.

ESTRONCIO. Para la dosificación de este radical, se tomó el precipitado de carbonato estroncico obtenido después de la separación de la barita, así como los demás precipitados de carbonatos térreo-alcalinos recogidos en el curso de las operaciones; los cuales fueron sometidos en un crisol de platino á una muy alta temperatura, que nos suministró una lámpara-fragua. Se sometió el producto por seis veces consecutivas á la acción del agua hirviendo, y después de haber filtrado los líquidos, se acidificaron con ácido clorhídrico é hirvieron en seguida con una mezcla en proporciones convenientes de carbonato y sulfato de potasa. El pósito obtenido, compuesto de sulfato de barita y de carbonatos de estronciana y de cal, se separó del líquido por filtración y se lavó esmeradamente. Sobre el mismo filtro se disolvieron y separaron la estronciana y la cal mediante el ácido clorhídrico, quedando por residuo el sulfato bórico, que se dosificó juntamente con el obtenido en el tratamiento de la sílice; y se procedió á separar la estronciana de la cal mediante la acción del sulfato amónico. El sulfato de estronciana, después de haberlo lavado repetidas veces con un soluto concentrado de la misma sal que sirvió para separarla de la cal, fué fuertemente calci-

nado con un poco de ácido sulfúrico y llevado á la balanza. Pesó 1^{er} 5187 y como que procedia de la misma cantidad de residuo de la que se habia extraido la barita, se redujo por el cálculo á la correspondiente á un litro de agua, habiendo resultado ser esta 0'0185, cuya cantidad está formada de 0'00806 de ácido sulfúrico y 0'01043 de estronciana. Esta última contiene 0'00881 de estroncio.

MANGANESO. La misma cantidad de residuo salino que se tomó para dosificar el bario y el estroncio, sirvió para fijar la de este metal. Despues de haber precipitado la sílice y el óxido férrico, se trató el líquido por sulfhidrato amónico, estando repuesto en un matraz casi lleno y bien tapado, en cuyo estado se dejó en reposo por cuarenta y ocho horas. Pasado este tiempo, el precipitado se recibió en un filtro; se lavó con agua mezclada con sulfhidrato amónico; y se disolvió en ácido acético en el mismo filtro. El líquido se calentó hasta la ebullicion; se neutralizó con amoniaco y se volvió á precipitar el sulfuro de manganeso mediante el sulfhidrato amónico. El precipitado, despues de desecado bajo una corriente de hidrógeno, pesó 0,015, el cual, segun los cálculos correspondientes, arroja 0'00018 de sulfuro manganeso por litro de agua, estando formada de 0'00012 de manganeso por 0'00006 de azufre. Dicha cantidad de manganeso corresponde á 0'00015 de óxido manganeso.

LITIO. La masa salina de la cual se habian separado los principios que se hallan en pequeña cantidad, estando ya únicamente formado por los cloruros alcalinos de potasio, sodio y litio, fué la que sirvió para la dosificacion de este metal. Se empezó por

calcinarla y luego despues reducirla á polvo fino; en seguida se humedeció con un poco de ácido clorhídrico y se sujetó á una série de tratamientos con una mezcla de alcohol y éter anhidros, hasta que los líquidos observados en el espectróscopo no dieron señales de contener litio. Conseguido esto, se evaporó el líquido hasta sequedad y el residuo se trató con sosa, fosfato sódico y un poco de agua, á fin de poder dosificar la litina bajo la forma de fosfato. Verificada esta operacion, con los cuidados especiales que exige, á fin de que el fosfato resulte puro y sin pérdidas, se llevó éste á la balanza, habiendo pesado 0'0306. La cantidad de fosfato obtenida, segun cálculo, corresponde por litro de agua á 0'00025 de carbonato de litina; á 0'00010 de litina y á 0'000046 de litio.

Los demás principios se hallaban en tan pequeña cantidad, que no fué posible dosificarlos.

Hé aquí ahora la tabla que representa los resultados obtenidos del análisis:

T A B L A

QUE REPRESENTA LAS CANTIDADES DE LOS PRINCIPIOS
HALLADOS POR EL ANÁLISIS EN UN LITRO DE AGUA

| | | | |
|---------------------|-------------------|------------|---------------|
| Nitrógeno | 0'8 ^{cc} | | |
| Cloro | 0'3070 | | |
| Potasio | 0'2035 | = 0'245 | potasa |
| Sodio | 1'0115 | = 1,363 | sosa |
| Litio | 0'00004 | = 0'00010 | litina |
| Bario | 0'00057 | = 0'000643 | barita |
| Estroncio | 0'00881 | = 0'01043 | estronciana |
| Calcio | 0'0560 | = 0'0785 | cal |
| Magnesio | 0'00921 | = 0'01536 | magnesia |
| Aluminio | 0'000133 | = 0'00025 | alúmina |
| Hierro | 0'00332 | = 0'00426 | óxido ferroso |

| | | | | |
|-------------------|---------|---|---------|------------|
| Manganeso . . . | 0'00012 | = | 0'00015 | —manganeso |
| Acido carbónico . | 2'136 | | | |
| — sulfúrico . | 0'0364 | | | |
| — silícico . . | 0'0782 | | | |
| — fosfórico . | 0'00097 | | | |

Principios que se hallan en cantidades mínimas y que no se han podido dosificar:

- Acido nitroso
- bórico
- arsenioso
- Cobre
- Cobalto
- Materia orgánica