

ANÁLISIS

DEL AGUA SULFHIDRICA, NITROGENADA

DE

GRÁBALOS.

POR EL DOCTOR

PON MANUEL SAENZ-PIEZ,

CATEDRÁTICO DE QUÍMICA ORGÁNICA EN LA FACULTAD DE CIENCIAS

DE LA UNIVERSIDAD CENTRAL,

MIEMBRO DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS,

FÍSICAS Y NATURALES, DEL CONSEJO SUPERIOR DE AGRICULTURA,

INDUSTRIA Y COMERCIO, ETC., ETC.



LOGROÑO:

Imprenta y Encuadernación de Federico Sanz.

1888.

R. 1775



INSTITUTO DE ESTUDIOS RIOJANOS
BIBLIOTECA

553

SAE

2

ANÁLISIS

DEL AGUA SULFÚDRICA, NITROGENADA DE GRÁBALOS.



I.

Situación.

El establecimiento balneario de Grábalos, se encuentra á 500 metros del pueblo de su nombre, partido judicial de Cervera del Río Alhama, provincia de Logroño.

Geográficamente considerado, se halla á los 41° 50' 50" de latitud N., á 1° 57' 30" de longitud E. del meridiano de Madrid, y á 280 metros sobre el nivel del mar. (1)

El manantial se encuentra dentro del establecimiento; el agua brota de una roca caliza y se reúne formando una charca de figura irregular aproximada á una elipse, que mide 2 metros 58 centímetros de adelante hácia atrás, 1 metro 50 centímetros de anchura y 50 centímetros de profundidad.

Está cubierto por una bóveda de piedra que se eleva 1 metro 70 centímetros sobre el nivel del agua, y tapado por delante con una losa, para evitar, en lo posible, el acceso del aire.

Toda la bóveda y sus paredes laterales están tapizadas por una capa amarilla de azufre.

(1) Anuario oficial de las aguas minerales de España. T. III—121.

De la superficie del agua se desprenden por varios sitios y con frecuencia, abundantes burbujas que saliendo del fondo y en forma de rosario se rompen al llegar á la parte superior; se ven también filamentos blanquecinos, algunos muy largos que se entrecruzan; son de sulfuraria.

El agua pasa desde el manantial, por una tubería de unos cuatro metros, á la fuente, de la que sale en gran cantidad por dos caños.

Según una inscripción que hay encima de la fuente, se utiliza esta agua desde el Siglo XV.

El fondo y las paredes del manantial se hallan en una roca caliza, perteneciendo al terreno terciario.

CAUDAL DE AGUA.—Se han hecho diferentes aforos durante nuestra estancia en la localidad en los días últimos del mes de Noviembre de 1887, recogiendo el agua de ambos caños en una gran caldera y midiendo después la obtenida en un tiempo conocido. El resultado ha sido que suministra litros 57,450 en un minuto, que dan 3,447 litros por hora ó sea 82,728 litros en 24 de ellas.

TEMPERATURA.—Se ha tomado cuatro veces cada uno de los días de residencia, permaneciendo el termómetro una hora cada vez dentro del agua en el manantial. Siempre marcó 16°,5 centígrados, siendo la temperatura del exterior de + 4° á + 12°.

II.

Estudios de los gases disueltos en el agua.

Para conocer la naturaleza de estos gases, se hicieron los trabajos al pié del manantial, llenando de agua mineral un matraz, que bien tapado se puso en comunicación por medio de un tubo, con una probeta llena de agua hervida y saturada de

sal común, colocada en un baño de la misma agua; después se hirvió el agua del matraz y se recogieron los gases hasta que no se desprendían más, y que todo el vapor de agua se condensaba.

Recogidos así los gases disueltos en el agua, se analizó la mezcla de ellos y se vió que estaba compuesta de gas sulfhídrico, ácido carbónico y nitrógeno.

Pasando después á su determinación cuantitativa, se ha efectuado cinco veces llenando de agua mineral matraces de unos 500 centímetros cúbicos y recogiendo los gases como anteriormente, en una probeta graduada. Dejando enfriar la mezcla gaseosa, se midió, y teniendo en cuenta la temperatura y la altura barométrica, se refirió el volumen gaseoso á 0° y 760 milímetros.

Con estos datos y conociendo el volumen de agua mineral empleada en cada operación, se ha calculado la cantidad de gases que hay en un litro de agua.

En seguida se ha procedido al análisis de la mezcla gaseosa, introduciendo y dejando en ella por 4 horas unas esferitas de fosfato de plomo hasta que el volumen no variaba; sacadas luego éstas, se midió el volumen de la mezcla, y hechas las correcciones citadas, se conoció por diferencia el volumen de gas sulfhídrico, que se refirió á un litro de agua.

Luego se introdujo en la mezcla una esfera de potasa hasta que el volumen gaseoso no variaba; sacada la esfera se midió la mezcla resultante, y haciendo las correcciones dichas, por diferencia se conoció el ácido carbónico, el que se refirió á un litro de agua.

Acto continuo se introdujo en la mezcla una esfera de fósforo por tres horas; se sacó el fósforo; se puso otra esfera de potasa para absorber el vapor de fósforo y el ácido fosfático, si se

había formado; separada la potasa, se midió nuevamente el volumen gaseoso, resultando que no había disminuido nada.

Examinado el gas resultante, se vió que era nitrógeno.

El resultado medio de *cinco* operaciones ha sido que en un litro de agua hay:

28,56 centímetros cúbicos de gas sulfhídrico,

14,50 id. id. de ácido carbónico,

19,18 id. id. de nitrógeno,

Suma.. 62,24 de mezcla gaseosa.

Gases espontáneos.

Hemos dicho que salían del agua burbujas gaseosas que reventaban en la superficie. Se ha recogido parte de ellas por medio de una probeta llena de agua y unida á un embudo. Con el gas recogido se ha efectuado su análisis según va dicho para los gases disueltos.

El resultado medio de cuatro operaciones ha sido, que en cien volúmenes de mezcla gaseosa hay:

1,69 de gas sulfhídrico,

3,53 de gas ácido carbónico,

94,78 de gas nitrógeno,

100,00

III.

Propiedades del agua.

1.º FÍSICAS.—Es incolora, trasparente, de olor á huevos podridos, haciéndose más pronunciado por la agitación; sabor hepático primero y luego amargo; puesta al aire se enturbia, vuelve opalina y luego lechosa.

Su densidad es 1,00465.

2.º QUÍMICAS.—No tiene acción sobre los papeles reactivos.

La *disolución de nitrato argéntico* acidulando antes con ácido nítrico, dá muy poco precipitado agrisado, debido á la presencia del cloro y del ácido sulfhídrico.

El *cloruro bárico* acidulando antes con ácido clorhídrico, produce abundante precipitado blanco.

El *oxalato amónico* en presencia de la sal amoniaco y del amoniaco en exceso, origina mucho precipitado blanco.

El *fosfato sódico* sobre el líquido anterior filtrado, produce gran precipitado blanco cristalino.

El *alcohól* la enturbia mucho.

El *nitroprusiato sódico* no ocasiona la coloración que se origina cuando hay sulfuros alcalinos ó térreos.

El *ferro y ferricianuro potásicos* no hacen nada.

El *sulfocianuro potásico* no produce coloración, pero acidulando el líquido con ácido nítrico, aparece un color rosado.

El *acetato plúmbito* dá un precipitado gris.

Introduciendo en ella una moneda de plata limpia, la superficie de ésta se pone muy oscura.

Sometiendo el agua á una ebullición prolongada, se vuelve lechosa y se deposita por la concentración un precipitado blanco de carbonatos térreos. Si se filtra luego y examina lo que queda sobre el filtro, se vé que son carbonatos de cal, magnesia, hierro y algo de sílice.

El líquido cuando se le concentra, tiene reacción alcalina, aunque no muy pronunciada, y contiene cloro, ácido sulfúrico é indicios de ácido carbónico.

Evaporándole hasta la sequedad primero y después calentando más, se oscurece el residuo, debido á la materia orgánica.

El residuo calcinado contiene bastante sosa y muy poca potasa.

Tomando un litro de agua filtrada y evaporándola por la ebullición hasta reducirla á unos 50 centímetros cúbicos, se ha formado un depósito constituido por los carbonatos térreos y sílice ya citados y por bastante sulfato cálcico.

Tratado el líquido como va dicho, se han encontrado en él los mismos cuerpos, si bien en mayor cantidad.

Al pié del manantial evaporamos 200 litros de agua hasta reducirlos á un litro, y el producto de esta concentración se trajo al laboratorio para su estudio detenido.

En efecto, recogiendo luego el precipitado que se formó, y después de lavarlo, se tomaron partes de él que sirvieron para poner de manifiesto, además de los carbonatos térreos dichos, el ácido fosfórico, el óxido de manganeso y el de aluminio.

El líquido separado y luego concentrado, dió origen á cristales de sulfato sódico y magnésico.

El líquido restante, muy alcalino, se ha visto que contenía ácido carbónico, sílice, sulfitos é hiposulfitos alcalinos, debidos estos á la acción del aire durante la evaporación.

El examen microscópico del líquido concentrado sólo dió por resultado ver cristales de cloruro sódico, sulfatos sódico y magnésico, así como sustancia orgánica de forma parecida á la de las algas.

Una parte de líquido concentrado fué evaporada hasta la sequedad, y tratado el residuo convenientemente, se examinó al espectroscópio y sólo se hizo patente la existencia de mucha sosa y poca potasa, sin ver las rayas de la litina ni de ningún otro cuerpo.

Recogida en el manantial una porción de los filamentos blancos arriba citados, se ha examinado después y se ha visto que contiene mucho azufre, deja residuo carbonoso y muy poca ce-

niza por la calcinación. En ella se ha encontrado cloro, ácido sulfúrico, sílice, cal, magnesia, óxido férrico y sosa.

Examinada esta sustancia filaméntosa con el microscópio, presenta los caracteres de las algas y algunos puntos muy brillantes.

Tratada con sulfuro de carbono y filtrando después, por evaporación del líquido deja un residuo que es de azufre.

De todo lo cual se deduce, que en el agua de Grábalos hay disueltos los cuerpos siguientes:

ÁCIDOS Y CUERPOS HALÓGENOS.	BASES.	CUERPOS INDIFERENTES.
Ácido sulfúrico.	Potasa.	Nitrógeno.
— sulfhídrico.	Sosa.	Materia orgánica.
— carbónico.	Cal.	
— fosfórico.	Magnesia.	
— silícico libre.	Alúmina.	
— silícico combinado.	Oxido ferroso.	
— sulfuroso	} acciden- tales.	Id. manganoso.
— hiposulfuroso		
Cloro.		

IV.

Análisis cuantitativa.

1.º Principios fijos á + 112º C.

Se han tomado tres veces cantidades distintas y conocidas de agua filtrada, que se ha evaporado en cápsula de platino, de peso conocido, y sometidos los residuos á + 112º C. se han pesado, y el resultado medio ha sido que en un litro de agua hay gramos 3,17.

2.º Determinación del cloro.

Sabiendo que éste cuerpo se encuentra en pequeña cantidad,

ha sido necesario tomar 400 y 600 centímetros cúbicos respectivamente del agua, que se aciduló con ácido nítrico y se hirvió para desalojar completamente el ácido sulfhídrico; luego se filtró y se añadió á cada líquido exceso de nitrato argéntico en caliente, originándose precipitados, que tratados convenientemente han servido para calcular el cloro, resultando como término medio de las dos operaciones, que en un litro de agua hay gramos 0,124097 de dicho cloro.

3.º *Determinación del ácido sulfúrico.*

A. Se ha determinado primero la totalidad de este ácido tomando para dos operaciones diferentes, 200 y 400 centímetros cúbicos de agua, que se aciduló con ácido clorhídrico y añadió al líquido un exceso de cloruro bórico. Recogidos los precipitados formados y tratados como se recomienda; se obtuvieron pesos de sulfato bórico, por los que se calculó el ácido sulfúrico correspondiente á un litro de agua que ha sido de gramos 1,563702.

B. Se han hervido separadamente en dos veces distintas cuatro litros de agua, teniendo cuidado de añadir agua destilada para evitar la precipitación del sulfato cálcico y separar por filtración los carbonatos térreos depositados. Estos, después de lavados, se han tratado con ácido clorhídrico; los líquidos resultantes se han dividido en dos partes iguales, en las que se determinó el ácido sulfúrico por el método que se acaba de indicar. Por el sulfato bórico obtenido se calculó el ácido sulfúrico, siendo la media de las dos operaciones gramos 0,073579 para un litro de agua.

C. Los líquidos separados de las tierras se han concentrado hasta unos 100 centímetros cúbicos, depositándose mucho sulfato cálcico, que se recogió en sus filtros respectivos, en los que se lavó, y por su peso se calculó el ácido sulfúrico correspondiente á un litro de agua, que ha sido de gramos 0,940445.

D. Los nuevos líquidos obtenidos se evaporaron hasta la sequedad; se trituraron los residuos y trataron después con alcohol de 98° hasta que nada disolvía; se filtraron los líquidos dejando un residuo insoluble en el alcohol, que contiene los sulfatos cálcico, sódico, potásico y magnésico. Estos se disolvieron en agua acidulada con ácido clorhídrico y cada líquido se dividió en dos volúmenes iguales, dedicando uno para la determinación del ácido sulfúrico, como queda dicho, obteniendo por término medio, que un litro de agua contiene gramos 0,547627 de ácido sulfúrico en la parte insoluble en el alcohol.

E. Los líquidos alcohólicos contenían en disolución los cloruros térreos y alcalinos, así como una pequeña cantidad de sulfato sódico. Para determinar el ácido sulfúrico de este sulfato, se ha destilado el alcohol de cada operación; los residuos se han disuelto en agua y las disoluciones resultantes se han dividido en dos volúmenes iguales; en uno de ellos se ha determinado el ácido sulfúrico como queda dicho, obteniendo para medio de las dos operaciones y para un litro de agua gramos 0,001407 de ácido sulfúrico, que debe estar en estado de sulfato sódico.

Resumiendo lo dicho referente al ácido sulfúrico determinado, tenemos:

	<i>Gramos.</i>
A. Ácido sulfúrico total.	1,563702
	<i>Gramos.</i>
B. Id. precipitado con las tierras.	0,073579
C. Id. en el id. obtenido por la concentración.	0,940445
D. Id. en la parte insoluble en el alcohol.	0,547627
E. Id. en la id. soluble en el alcohol.	0,001407
	} 1,563058

De donde se deduce, que las determinaciones parciales coinciden sensiblemente con la totalidad encontrada.

4.º *Determinación del ácido carbónico.*

A. Para saber la cantidad de este cuerpo, se ha tomado en el manantial agua con la que se han llenado dos frascos de á un litro próximamente, en los que se habían puesto 40 centímetros cúbicos de disolución de cloruro cálcico amoniacal. Después se han recogido separadamente los precipitados formados; se midió el volumen del agua filtrada, del que se restó el de la disolución cálcica, conociendo así la cantidad de agua de cada frasco; en los precipitados se determinó al peso el ácido carbónico contenido y por el cálculo se vió el que corresponde á un litro de agua, obteniendo como medio de las dos operaciones gramos 0,291045 de ácido carbónico total.

B. Para conocer la cantidad de este ácido que está combinado con los óxidos térreos y con los álcalis, se han tomado dos veces cuatro litros de agua, que se han hervido para precipitar los carbonatos térreos, añadiendo agua destilada para evitar la separación del sulfato cálcico. Recogidos estos precipitados en filtros, lavados y secados en ellos, han servido para determinar, como queda dicho, el ácido carbónico que contenían, obteniendo como término medio para un litro de agua gramos 0,136901.

C. El ácido carbónico unido á los álcalis se ha determinado evaporando hasta muy poco volumen los líquidos que quedaban después de separar los carbonatos, y filtrando para separar el sulfato cálcico depositado. En los nuevos líquidos se ha determinado el ácido carbónico como queda dicho, viendo que en un litro de agua hay gramos 0,002601 de ácido carbónico combinado con los álcalis.

Resumiendo lo que se refiere al ácido carbónico, tenemos:

	<u>Gramos.</u>
A. Ácido carbónico total.	0,291045
	<u>Gramos.</u>
B. Id. combinado con las tierras.	0,136901
C. Id. id. con los álcalis.	0,002601
	} 0,139502
	<u>0,051543</u>
Diferencia.	

Esta diferencia es el ácido carbónico que está libre y también disolviendo los carbonatos transformados en bicarbonatos.

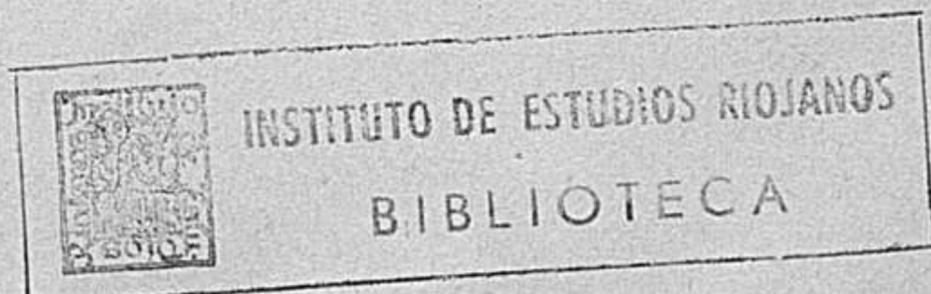
5.º *Determinación del ácido silícico.*

La sílice se encuentra en pequeña cantidad en las tierras y algo con los álcalis.

Se ha determinado su totalidad primero y después en los dos estados en que decimos que se encuentra.

A. La totalidad se ha conocido evaporando hasta la sequedad y dos veces diferentes, cuatro litros de agua previamente acidulada con ácido clorhídrico; después se calentaron los residuos á + 200º añadiendo luego en caliente ácido clorhídrico, filtrando y volviendo á tratar lo que quedó en los filtros por nueva cantidad de ácido clorhídrico y agua hasta que los residuos ya no cedían nada al ácido clorhídrico. Sólo repitiendo esta operación diferentes veces es como se consigue obtener la sílice libre de sulfato cálcico. Recogida la sílice, lavada, calcinada y pesada ha dado como resultado medio de dos operaciones gramos 0,023456 para un litro de agua.

B. *La sílice insoluble* se ha determinado también dos veces, hirviendo por cuatro horas cuatro litros de agua, añadiendo de la destilada para que no variase el volumen total; se recogieron los sedimentos formados y trataron con ácido clorhí-



drico en caliente, hasta disolver los carbonatos, quedando residuos blancos de sílice insoluble que pesada, corresponde á un litro de agua gramos 0,022507.

C. Sílice combinada. Se ha determinado utilizando los líquidos anteriores después de separar los carbonatos térreos y la mayor parte del sulfato cálcico por concentración de los líquidos hasta reducirlos á unos 60 centímetros cúbicos; se les adicionó ácido clorhídrico y siguió la evaporación hasta la sequedad; después se calentaron los residuos á + 200°; luego se trataron con nuevo ácido clorhídrico en caliente, hasta que éste ya nada disolvía, teniendo así la sílice blanca, que ha resultado ser para un litro de agua gramos 0,00028.

6.º *Determinación del ácido fosfórico.*

Existiendo este compuesto en pequeña cantidad, se ha determinado empleando una parte conocida del sedimento seco resultante de la evaporación de 200 litros de agua, que representaba 60 litros de la misma.

Este sedimento compuesto de los carbonatos térreos, fosfatos y sulfato cálcico, se trató en caliente con ácido clorhídrico hasta que ya nada se disolvía, y después de filtrar y de concentrar el líquido, se separó el depósito formado que era sulfato cálcico; se sometió el líquido á una corriente sulfhídrica, con objeto de separar algo de cobre procedente de la caldera empleada para la evaporación; se filtró de nuevo, saturó con amoníaco y añadió sulfuro amónico. El precipitado que se formó, fué redissuelto en ácido clorhídrico añadiendo un poco de ácido nítrico; se filtró para separar el azufre y al líquido filtrado se le adicionó ácido tartárico y amoníaco hasta tener líquido trasparente; después se agregó una disolución de sulfato magnésico, cloruro amónico y amoníaco, formándose un precipitado, que fué recogido

y lavado con agua amoniacal; luego se le redisolvió en ácido clorhídrico y se filtró, volviéndole á precipitar con el amoniacco; esta operación se repitió tres veces; luego se secó y calcinó el precipitado, obteniendo un peso de pirofosfato magnésico que representa de ácido fosfórico para un litro de agua gramos 0,001484.

7.º *Determinación del ácido sulfhídrico.*

Hemos visto que este compuesto existe en el agua en el estado libre, no habiendo encontrado sulfuros por ninguno de los medios que hoy se conocen.

Su determinación se ha efectuado del modo siguiente:

1.º Al pié del manantial al estudiar los gases como se ha expuesto.

2.º En el mismo sitio por la sulfhidrometría, siguiendo el método de Bunsen y haciendo diferentes ensayos á distintas horas durante los días que hemos permanecido en la localidad.

3.º Precipitando el azufre del sulfhídrico, llenando en el manantial dos frascos de á un litro próximamente, en los que se había puesto un volumen conocido de la solución cádmica. Después recogidos por separado cada precipitado y medida el agua filtrada de cada frasco, se trató el sulfuro formado por ácido nítrico y se determinó el ácido sulfúrico originado, por el cual se conoció el azufre que contenía y por tanto el ácido sulfhídrico que hay en un litro de agua.

Los resultados obtenidos, muy aproximados, han dado que en un litro de agua hay gramos 0,046838 de gas sulfhídrico.

Este compuesto es la causa de que el agua se vuelva lechosa cuando se halla expuesta al aire, como igualmente origina la sulfuraria, y es también el que ocasiona la capa amarilla de azufre que tapiza toda la bóveda que cubre al manantial.

8.º *Determinación del óxido cálcico.*

A. Se ha determinado dos veces la totalidad de la cal, tomando 500 y 800 centímetros cúbicos de agua respectivamente, que se aciduló con ácido clorhídrico y unas gotas de ácido nítrico; se hirvió, filtró y concentró un poco el líquido de cada operación, añadiendo amoniaco en exceso para precipitar los óxidos férrico y aluminico, que se separaron por filtración.

Los líquidos obtenidos se trataron como se recomienda, hasta tener pesos conocidos de carbonato cálcico, por cuya composición se calculó luego la cal, que referida á un litro de agua resultó ser gramos 0,881465.

B. La cal de los carbonatos térreos se ha determinado utilizando los líquidos ácidos procedentes de disolver los carbonatos térreos de cuatro litros de agua. Estos líquidos se dividieron en dos volúmenes iguales, sirviendo uno de ellos para la determinación del ácido sulfúrico combinado con las tierras, como ya se ha dicho, y el otro volumen para determinar la cal, haciendo lo mismo que para la totalidad.

De este modo se han obtenido pesos de carbonato cálcico que representan los de cal, siendo su término medio para un litro de agua gramos 0,189112 de óxido cálcico.

C. En la determinación del ácido sulfúrico vimos que por la concentración de los líquidos en que se habían depositado los carbonatos térreos, se precipitó sulfato cálcico, que nos sirvió para conocer el ácido sulfúrico que contenía, y por la misma razón podemos saber la cal que había, siendo la correspondiente á un litro de agua gramos 0,658305 de cal en estado de sulfato.

D. En los líquidos que quedaron después de separar el anterior sulfato, había aún cal en este mismo estado, así como en el

de cloruro, por lo que fué necesario evaporar hasta la sequedad, tratar luego los residuos con alcohol, disolver después en agua la parte insoluble; dividir el líquido en dos partes iguales y destinar la una para la determinación del ácido sulfúrico, como se ha dicho, y la otra mitad para la cal por el método ya conocido.

El cálculo ha dado, que á un litro de agua corresponde gramos 0,023059 de óxido cálcico.

E. Los líquidos alcohólicos contenían un poco de cal, debiendo estar en estado de cloruro cálcico, por lo que después de destilar el alcohol, de disolver en agua los residuos y de dividir en dos partes iguales los líquidos resultantes, se determinó en una de ellas la cal, encontrando que en un litro de agua hay gramos 0,001344.

Resumiendo todo lo referente á la cal, resulta:

	<i>Gramos.</i>	
A. Cal total.	0,881465	
	<i>Gramos.</i>	
B. Id. en los carbonatos térreos.	0,189112	} 0,871820
C. Id. en el sulfato precipitado.	0,658305	
D. Id. en la parte insoluble en el alcohol.	0,023059	
E. Id. en la id. soluble en id.	0,001344	

Siendo, como se vé, la suma aproximada á la totalidad de cal encontrada.

9.º *Determinación del óxido magnésico.*

La totalidad de este compuesto se ha determinado utilizando los líquidos concentrados procedentes de la determinación de la cal total; se les adicionó amoniaco y fosfato sódico, y los precipitados formados, tratados como se recomienda, han dado pe-

esos de pirofosfato magnésico, que representan para un litro de agua gramos 0,024103 de magnesia.

Del mismo modo se ha operado con todos los demás líquidos procedentes de separar la cal, resultando que para un litro de agua hay de magnesia:

	<u>Gramos.</u>
A. Magnesia total.	0,241030
	<u>Gramos.</u>
B. Id. en los carbonatos térreos.	0,025728
C. Id. en la parte insoluble en el alcohol.	0,191783
D. Id. en la id. soluble en id.	0,008000
	} 0,225511

Siendo la suma de las determinaciones parciales como se vé bastante aproximada á la totalidad de dicha magnesia.

10. Determinación del óxido ferroso.

Encontrándose el hierro en pequeña cantidad, hemos tomado para su determinación 20 litros de agua, que por evaporación hemos reducido á unos 100 centímetros cúbicos, á los que en caliente se añadió ácido clorhídrico; luego se adicionó agua y filtró para separar el mucho sulfato cálcico depositado; el líquido obtenido se saturó con amoniaco y añadió sulfuro amónico.

El precipitado formado, después de lavado, se disolvió en caliente en ácido clorhídrico, con algo de ácido nítrico, separando el azufre por filtración, se neutralizó con carbonato sódico, añadiendo después acetato de la misma base. Redisuelto de nuevo el precipitado en ácido clorhídrico, se añadió potasa al alcohol en exceso y en caliente para precipitar el óxido férrico y disolver la alúmina; recogido el primero se le lavó y por tres veces se le redisolvió en ácido clorhídrico y volvió á precipitar por amoniaco; después de incinerado, se obtuvo un peso que referido

á un litro de agua y calculado al estado de óxido ferroso ha sido de gramos 0,000350.

11. Determinación del óxido aluminico.

El líquido alcalino, después de separar el óxido férrico, se neutralizó con ácido clorhídrico, se le añadió amoniaco y recogió la alúmina precipitada, la que después de bien lavada é incinerada, dió un peso que, referido á un litro de agua, fué de gramos 0,001020.

12. Determinación del óxido manganoso.

Se ha determinado este cuerpo valiéndonos del líquido que quedó después de separar los óxidos férrico y aluminico. Concentrado fuertemente este líquido y añadido al mismo acetato sódico, se sometió á una corriente de cloro hasta que el líquido adquirió un ligero color rosado. Recogido el precipitado formado, después de lavarle, de secarle é incinerarle, dió un peso por el que se calculó el óxido manganoso correspondiente á un litro de agua, que es gramos 0,000302.

13. Determinación del óxido potásico.

Se ha efectuado esta operación tomando dos veces, para dos operaciones cuatro litros de agua, que se han tratado con óxido hasta que no se formaba más precipitado; los líquidos filtrados se concentraron y se les añadió exceso de carbonato amónico; separados los depósitos formados, se evaporaron los líquidos y se les añadió, en caliente, barita cáustica hasta presentar reacción muy alcalina. Después de la ebullición se filtraron los líquidos á los que se añadió de nuevo carbonato amónico y después de otra filtración se evaporaron hasta la sequedad y calentaron los residuos para desalojar las sales amoniacaes.

Disueltos los residuos en agua, se repitió con sus disoluciones el tratamiento bórico primero y luego carbonato amónico hasta seis veces, en que ya se obtuvieron disoluciones acuosas transparentes con los residuos de la evaporación.

Luego estos líquidos fueron acidulados con ácido clorhídrico y se les adicionó un ligero exceso de cloruro platínico; se les evaporó hasta la sequedad en baño de vapor; los residuos se trataron con disolución saturada de cloroplatinato potásico, cuyo volumen conocíamos, disolviéndose en esta el cloruro sódico, y quedando el cloroplatinato potásico; éste lavado que fué con alcohol etéreo, se desecó y pesó.

Por los pesos obtenidos se calculó la potasa contenida en un litro de agua, resultando ser gramos 0,003365.

14. Determinación del óxido sódico.

Los líquidos resultantes de la determinación de la potasa contenían el sodio, en estado de cloruro y de cloroplatinato sódico, como también cloruro platínico y la disolución de cloroplatinato potásico que se añadió. Se destilaron los líquidos y los residuos se trataron en caliente con agua y ácido oxálico para descomponer los compuestos platínicos. Luego se filtró y se aciduló con ácido clorhídrico, y después de evaporados hasta la sequedad, se fundieron y pesaron los residuos, compuestos de cloruros sódico y potásico, procediendo éste de la descomposición del cloroplatinato potásico; como conocíamos la cantidad de cloruro potásico, por haber determinado directamente la cantidad de cloroplatinato que había en un volumen conocido de disolución saturada de este compuesto, fácil era conocer el cloruro potásico que contenía, y restado del peso total, se sabía el cloruro sódico y por tanto la sosa que correspondía á un litro de agua, siendo ésta gramos 0,206561.

15. *Determinación de la materia orgánica.*

Por la análisis cualitativa se ha visto que en el agua había materia orgánica, así por la carbonización del residuo, como por las observaciones con el microscópio. Su determinación que ofrece dificultades, la hemos efectuado, aproximadamente, obteniendo residuos de cantidades conocidas de agua, los que se calentaron hasta la desaparición del color pardo. Pesados los residuos antes y después de la carbonización de la sustancia orgánica, se ha visto que el término medio de tres operaciones ha sido de gramos 0,029358 de materia orgánica en un litro de agua.

El resumen de todo lo determinado para un litro de agua es:

	<i>Gramos.</i>
	<hr/>
Principios fijos á + 112° C.	3,17
	<hr/>
	<i>Gramos.</i>
Cloro.	0,124097
Acido sulfhídrico.. . . .	0,046838
Id. carbónico.	0,291045
Id. sulfúrico.	1,563702
Id. silícico.	0,023456
Id. fosfórico.	0,001484
Oxido potásico.	0,003365
Id. sódico.	0,206561
Id. cálcico.	0,881465
Id. magnésico.	0,241030
Id. alumínico.	0,001020
Id. ferroso.	0,000350
Id. manganeso.	0,000302
Materia orgánica.	0,029358

Cálculos de los análisis.

Con los datos adquiridos, tanto de las totalidades encontradas, como en las parcialidades en las tierras, en las partes insoluble y soluble en el alcohol, tenemos medios para conocer los compuestos que forman entre sí los cuerpos que están disueltos en el agua.

Para lo cual, 1.º conociendo la potasa sabremos el sulfato potásico. 2.º El ácido sulfúrico que hay en las tierras está combinado con la cal. Además sabemos el sulfato cálcico que hemos pesado, así como la cal que había en la parte insoluble en el alcohol, que también está en forma de sulfato, y sumando estas cantidades conoceremos el sulfato cálcico total. 3.º Del mismo modo conoceremos los carbonatos sabiendo la cal que había en las tierras, de la que descontando la que había combinada con el ácido sulfúrico, la diferencia será la combinada con el ácido carbónico; así como por la magnesia de las tierras, el óxido ferroso y manganeso, conoceremos los carbonatos correspondientes, y por lo tanto los bicarbonatos de estas bases, en cuyo estado se encuentran en el agua. 4.º El ácido fosfórico se encuentra combinado con la alúmina, y en efecto el peso 0,001484 de este óxido, viene á ser con mucha aproximación el que es necesario para saturar el ácido fosfórico determinado. 5.º La sílice soluble se encuentra combinada con la sosa siendo fácil conocer la cantidad de silicato sódico. 6.º Por la magnesia determinada en la parte insoluble en el alcohol, conoceremos el sulfato magnésico. 7.º Por la magnesia y la cal encontradas en la parte soluble en el alcohol, conoceremos los cloruros de magnesio y de calcio. 8.º Si de la totalidad del cloro restamos el ya combinado

anteriormente, la diferencia será la que está formando cloruro sódico. 9.º El sulfato sódico le conoceremos sabiendo que la mayor parte queda en la porción insoluble en el alcohol y algo en la soluble. En la primera se conoce el ácido sulfúrico, del que descontando el ya combinado con la potasa, cal y magnesia, la diferencia estará formando sulfato sódico, así como en la porción soluble, todo el ácido está también formando sulfato de la misma base; por lo que sumando estas cantidades se tendrá el sulfato sódico total. 10. Por el ácido carbónico determinado en el líquido alcalino como se ha dicho, podremos conocer el carbonato sódico y por lo tanto el bicarbonato formado.

Efectuando todos estos cálculos conocemos la composición del agua que estudiamos, cuyo resultado se expresa en el adjunto cuadro.

ANÁLISIS DEL AGUA SULFHÍDRICA DE GRÁBALOS.

Temperatura.	16,5 centígrados.
Densidad.	1,00465.
Caudal en 24 horas.	82,728 litros.
Residuos á + 112º c.	3,17 gramos.

Gases disueltos en un litro de agua que se desprenden por la ebullición.

Acido sulfhídrico.. . . .	28,56 centímetros cúbicos.
Id. carbónico. :	14,50 id. id.
Nitrógeno..	19,18 id. id.
SUMA..	62,24 id. id.

Gases que se desprenden espontáneamente.

En 100 volúmenes.	{ 1,69 de ácido sulfhídrico. 3,53 de id. carbónico. 94,78 de nitrógeno.
---------------------------	--

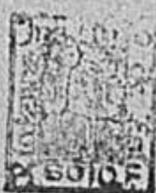
Peso de los cuerpos disueltos en un litro de agua.

	<i>Gramos.</i>
Acido carbónico libre.	0,028710
Id. sulfhídrico libre.	0,046838
Nitrógeno.. . . .	0,024109
Bicarbonato cálcico.	0,354127
Id. magnésico.	0,082305
Id. ferroso.	0,000776
Id. manganeso.	0,000674
Id. sódico.	0,008867
Sulfato cálcico.	1,780834
Id. magnésico.	0,575350
Id. potásico.	0,006216
Id. sódico.	0,235397
Cloruro cálcico.	0,002664
Id. magnésico.	0,019000
Id. sódico.	0,178290
Silicato sódico.	0,000569
Fosfato alumínico.	0,002541
Sílice libre.	0,022507
Materia orgánica.	0,029358
	<hr/>
SUMA.	3,399132.

De todo lo expuesto se deduce que el agua mineral de Grábalos, por el ácido sulfhídrico que contiene, así como por el nitrógeno y demás cuerpos que entran á componerla, es un agua *salina sulfhídrica nitrogenada*.

Madrid 1.º de Marzo de 1888.

Manuel Saenz Dier.



INSTITUTO DE ESTUDIOS RIOJANOS
BIBLIOTECA