

Ca 348 - 40

# ANÁLISIS QUÍMICO

(CUALITATIVO Y CUANTITATIVO)

MICROGRÁFICO Y BACTERIOLÓGICO

DE LAS

## AGUAS MINERO-MEDICINALES DE LA HERMIDA

(SANTANDER)

PRACTICADO POR

**D. JOSE UBEDA Y CORREAL**

Doctor, por oposición, en la Facultad de Farmacia;  
graduado en la de Medicina y Cirugía;  
Jefe del departamento de Análisis del Laboratorio Central de Sanidad Militar;  
Vocal del Real Consejo de Sanidad; premiado  
por la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales;  
por la Excm. Diputación provincial de Logroño,  
por la Sociedad Española de Higiene,  
por el Colegio de Farmacéuticos de Madrid, etc., etc.

Y

**D. ROSENDO CASTELLS Y BALLESPÍ**

Doctor en Medicina y Cirugía;  
Licenciado en Farmacia; Médico Director de Baños é Inspector provincial de Sanidad,  
por oposición,  
traductor del *Tratado de Análisis de aguas*, de Baucher,  
Director propietario  
de la *Revista Médico-Hidrológica Española*, etc., etc.



MADRID

IMPRENTA DE RICARDO ROJAS

Calle de Campomanes, núm. 8. — Teléfono 316.

1908





# ANÁLISIS QUÍMICO

(CUALITATIVO Y CUANTITATIVO)

MICROGRÁFICO Y BACTERIOLÓGICO

DE LAS

## AGUAS MINERO-MEDICINALES DE LA HERMIDA

(SANTANDER)

PRACTICADO POR

D. JOSE UBEDA Y CORREAL

Doctor, por oposición, en la Facultad de Farmacia;  
graduado en la de Medicina y Cirugía;  
Jefe del departamento de Análisis del Laboratorio Central de Sanidad Militar;  
Vocal del Real Consejo de Sanidad; premiado  
por la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales;  
por la Excm. Diputación provincial de Logroño,  
por la Sociedad Española de Higiene,  
por el Colegio de Farmacéuticos de Madrid, etc., etc.

Y

D. ROSENDO CASTELLS Y BALLESPÍ

Doctor en Medicina y Cirugía;  
Licenciado en Farmacia; Médico Director de Baños é Inspector provincial de Sanidad,  
por oposición,  
traductor del *Tratado de Análisis de aguas*, de Baucher,  
Director propietario  
de la *Revista Médico-Hidrológica Española*, etc., etc.



MADRID

IMPRENTA DE RICARDO ROJAS

Calle de Campomanes, núm. 8.—Teléfono 316.

1908



# ANÁLISIS QUÍMICO

(CUALITATIVO Y CUANTITATIVO)

## MICROGRÁFICO Y BACTERIOLÓGICO

DE LAS

### AGUAS MINERO-MEDICINALES DE LA HERMIDA

(SANTANDER)

#### MANANTIALES Y CAUDAL: SITUACIÓN Y NACIMIENTO

Forman estas aguas cuatro abundantes manantiales, situados á un kilómetro del pueblo de La Hermita, que pertenece al Ayuntamiento y valle de Peñarrubia, provincia de Santander, y dos de estos manantiales se reunen al emerger y fueron descubiertos al practicar se las últimas obras de desmonte, hace veintitantos años, realizadas con el fin de ensanchar la galería balneoterápica. Los otros dos eran conocidos de tiempo inmemorial.

Tiene el agua de los primeros 52° centígrados de temperatura en el sito de emergencia.

Su caudal es inmenso; aprovechase actualmente para baños y duchas, y á pesar de que en el día han llegado á suministrarse más de cien aplicaciones hidriáticas de esta índole, jamás se ha llegado á observar disminución sensible del nivel en el pozo colector, al que conducen estas aguas las obras de captado. Hállanse estos dos ma-

nantiales en el lado derecho del río Deva. En el mismo lado, más próximo al río, y al parecer en una misma faja de terreno formada por el espato calizo y la arenisca blanca, emerge otro manantial, el de empleo más antiguo, y el que nos ha servido de base para el análisis, que tiene 63° centígrados de temperatura y un caudal calculado en 100 litros por minuto. En el otro lado del río Deva, y al parecer siguiendo la misma faja de terreno, emerge un cuarto manantial de 49° centígrados de temperatura y, como los demás, de un caudal abundantísimo.

El terreno donde emergen estos manantiales representa la confluencia de la caliza carbonífera y el triás.

La localidad se encuentra situada á 149 metros sobre el nivel del mar, á los 43° 17' de latitud N. y los 0° 52' de longitud O. del meridiano de Madrid. La temperatura de los manantiales que dejamos anotada, fué tomada á diferentes horas del día y siendo la temperatura media del ambiente de 20° centígrados.

CARACTERES FÍSICOS DEL AGUA  
ANALIZADA

Agua incolora, inodora, transparente, sin sedimento alguno apreciable, de sabor soso con deje salado franco. No desprende gases espontáneamente ni por agitación.

Su densidad á  $-15^{\circ}$  es igual á 1,00114.

CARACTERES QUÍMICOS

Directamente, y en su estado natural, el agua analizada ofrece las siguientes reacciones:

Con la *tintura de flor de malva y de tornasol roja*, reacción ligeramente alcalina.

Con la *tintura alcohólica de campeche* da bien marcada, aunque no muy intensa, la coloración característica de los carbonatos alcalinos,

Con el *agua de cal*, ligerísimo enturbiamiento, que desaparece por adición de un exceso del agua analizada.

Con el *amoníaco*, ninguna reacción.

Con el *cloruro amónico y oxalato amónico* (sobre el agua amonizada), precipitado blanco bien aparente.

Con el *fosfato sodo amónico* (en el líquido procedente del ensayo anterior, filtrado después de transcurridas veinticuatro horas), precipitado marcado.

Con el *cloruro de bario*, precipitado blanco, insoluble en los ácidos.

Con el *nitrate de plata*, precipitado blanco coaguloso, que se reune fácilmente por agitación, que se ennegrece por la acción de la luz y que se disuelve totalmente en el amoníaco.

Con el *ferricianuro de potasio*, el *ferrocianuro de idem*, el *sulfocianuro* y el *sulfuro de amonio*, no da ninguna reacción.

Con el *molibdato amónico* (el agua acidulada con ácido nítrico), nada en frío ni después de una calefacción prolongada á  $60^{\circ}$  centígrados.

Con el *clorhidrato de metafenileno diamina* (el agua acidulada con ácido sulfúrico), nada.

Con el *reactivo de Grandval y Lajoux* (reactivo sulfo-fénico), ninguna reacción,

Con el reactivo de Nessler, ninguna reacción.

Concentrados dos litros del agua analizada hasta reducirlos á un octavo de su volumen inicial, se filtró el líquido para separarle del precipitado blanco y de aspecto cristalino formado durante la evaporación, procediéndose por separado al ensayo del líquido filtrado y del sedimento.

EXAMEN DEL LÍQUIDO FILTRADO

*Reacción.* Alcalina bien manifiesta.

*Cloruro de bario.* Precipitado blanco notable, insoluble en los ácidos.

*Amoníaco.* Ligerísimo enturbiamiento, apenas perceptible, que desaparece por la adición de cloruro de amonio.

*Oxalato amónico* (en el líquido procedente del ensayo anterior). Precipitado blanco bien marcado.

*Fosfato sodo-amónico* (en el líquido filtrado procedente del ensayo anterior). Precipitado blanco que se deposita lentamente así en el fondo como en las paredes del vaso.

*Nitrato de plata.* Abundante precipitado blanco, denso, coaguloso, que se disuelve totalmente en el amoníaco.

Ferrocianuro de potasio.  
Ferrocianuro de idem... } Ninguna reac-  
Sulfocianuro de amonio. } ción.  
Sulfuro de idem..... }

*Molibdato amónico* (en el agua acidulada con ácido nítrico). Ninguna reacción ni en frío ni después de calefacción prolongada de la mezcla á 60°.

*Clorhidrato de matafenileno-diamina* (en el agua acidulada con ácido sulfúrico). Nada.

*Reactivo de Grandval y Lajoux* (reactivo sulfo fénico). Nada.

EXAMEN DEL SEDIMENTO FORMADO DURANTE LA CONCENTRACIÓN DEL AGUA

Disuelto este sedimento en el agua destilada acidulada previamente con ácido clorhídrico, y después de separada por filtración la pequeña porción de ácido silícico insoluble existente en ese sedimento, se obtuvieron con el líquido filtrado las reacciones siguientes:

*Amoníaco.* Ligero enturbiamiento que desaparece por adición de un exceso de cloruro de amonio.

*Oxalato amónico* (en el líquido del ensayo anterior). Precipitado blanco abundante.

*Fosfato sodo-amónico* (en el líquido filtrado precedente del ensayo anterior). Precipitado blanco bien manifiesto.

Ferrocianuro potásico.... } Reacciones positivas,  
Sulfocianuro } pero muy ligeras, ca-  
de amonio.... } racterísticas de la pre-  
sencia del hierro.

*Sulfuro de amonio* (en el líquido previamente saturado por el amo-

niaco). Reacción positiva, aunque muy ligera, demostrativa de la presencia del hierro en el líquido ensayado.

*Cloruro de bario.* Precipitado blanco abundante, insoluble en los ácidos.

*Molibdato amónico.* Nada en frío ni en caliente.

La investigación de los demás elementos que pueden contener en muy escasa proporción las aguas de la naturaleza de las analizadas, bromo, yodo, fluor, manganeso, arsenio, etc., no dió resultado positivo alguno.

ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

Practicado éste utilizando un espectroscopio gran modelo de Bunsen, de un solo prisma, pero dotado de un poder de dispersión tal, que con facilidad suma permite dividir la raya del sodio y operando sobre el agua concentrada al décimo de su volumen y separada por filtración del depósito que en esas condiciones se produce y sobre la disolución clorhidrica concentrada de ese depósito, utilizando para la obtención de los espectros un tubo de Salet y la corriente producida por una batería de seis elementos de bicromato de potasio, gran modelo, asociados en teusión, pudieron apreciarse bien y debidamente comprobadas las rayas características de los metales potasio, sodio, litio y calcio.

De cuantos datos quedan consignados resulta demostrada la existencia en estas aguas de los aniones (iones negativos)

Cloro,  
Carbónico,  
Sulfúrico y

Silícico,  
y de los cationes (iones positivos)  
Potasio,  
Sodio,  
Litio (indicios),  
Calcio,  
Magnesio,  
Aluminio y  
Hierro.

#### ANÁLISIS CUANTITATIVO

I.—*Determinación del residuo salino y del ion silícico.*—Evaporado un litro del agua analizada en cápsula de platino y baño de maría y desecado el residuo después en estufa de aire á la temperatura de 180°, pesó 2,798 gramos.

Ese residuo, de aspecto cristalino bien marcado, calcinado suavemente, apenas se oscureció para recobrar á poco el color blanco primitivo; tratado por ácido clorhídrico diluido, se disolvió, casi en totalidad, con abundante efervescencia, y recogida en un filtro la porción insoluble, lavada de la manera conveniente, desecada y calcinada, pesó (deducción hecha del peso de las cenizas del filtro) gramos 0,04283, que representan la proporción de *ion silícico* contenido en un litro del agua analizada.

II.—*Determinación del ion cloro.*—Precipitados 100 centímetros cúbicos del agua analizada, acidulados previamente con la cantidad indispensable de ácido nítrico puro, por un ligero exceso de solución de nitrato de plata; recogido el precipitado, después de permanecer la mezcla veinticuatro horas en reposo fuera de la acción de la luz; lavado en la forma conveniente y calcinado, dió un peso de cloruro de plata equivalente á 1,02744 gra-

mos de ion cloro por litro del agua examinada.

III.—*Determinación del ion negativo sulfúrico y de los positivos potasio y sodio.*—Precipitado el ion sulfúrico en 100 centímetros cúbicos del agua analizada por medio de la cantidad precisa de cloruro de bario, con las precauciones necesarias; recogido el precipitado de sulfato de bario, calcinado y pesado, dió una cantidad de este compuesto equivalente á gramos 0,28461 del mencionado ion sulfúrico por litro del agua examinada.

El líquido filtrado, procedente de la separación del sulfato de bario, se hirvió con un exceso de lechada de cal pura; se filtró la mezcla; precipitó el líquido claro por amoniaco, más un exceso de solución de carbonato amónico; filtró nuevamente para separar el precipitado formado de carbonatos insolubles; evaporó el líquido filtrado hasta sequedad y disolvió el residuo en agua destilada, repitiendo otra vez la precipitación por el carbonato amónico, la filtración y la evaporación del líquido claro hasta sequedad, en cápsula de platino, calcinando suavemente el residuo para expulsar totalmente las sales amoniacales que contenía, pesando por fin la mezcla de cloruros de potasio y sodio que quedó en la cápsula.

Seguidamente se disolvió esa mezcla en la cantidad precisa de agua destilada, procediendo á la separación de los iones potasio y sodio existentes en aquélla por medio del cloruro de platino. Como término de las operaciones necesarias se obtuvieron las cifras siguientes:

En un litro del agua analizada existen 0,2862 gramos del ion potasio y 0,6485 del ion sodio.

IV. — *Determinación de los iones positivos calcio, magnesio, aluminio y hierro.*—*Iones hierro y aluminio.*—Evaporados hasta sequedad 500 centímetros cúbicos del agua analizada, previamente acidulada con la cantidad precisa de ácido clorhídrico, se calentó fuertemente el residuo; se humedeció, una vez frío, con algunas gotas del mismo ácido y evaporó nuevamente hasta sequedad, repitiendo la calefacción del sedimento; se trató éste por agua acidulada con ácido clorhídrico, filtró para separar la sílice depositada (cuya cantidad vino á servir de comprobación á la determinación de este anion, consignada ya en el número 1), hirvió, previa adición de algunas gotas de ácido nítrico, precisas para llevar todo el hierro que en la disolución pudiera existir al grado superior de oxidación, y precipitó por amoníaco en exceso, abandonándole veinticuatro horas en reposo á la temperatura de 30-32°; transcurrido ese tiempo, se recogió en un filtro el sedimento rojizo formado, reservando el líquido filtrado, unido á las aguas de loción del precipitado, para determinaciones ulteriores.

En el precipitado recogido se procedió á la separación del hierro y del aluminio por medio del sulfuro de amonio, previo el oportuno tratamiento por el ácido tártrico y el amoníaco en ligero exceso terminando la determinación cuantitativa del *ion hierro* empleando la solución valorada de permanganato de potasio, teniendo en cuenta la escasa proporción en la que ese

elemento se halla en el agua que se examina y que hubiera hecho muy difícil el empleo del método gravimétrico. En un litro del agua existen 0,00017 gramos de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que equivalen á 0,00012 del *ion hierro*.

Una vez separado el hierro, se continuó, operando sobre el líquido resultante, la determinación de la alumina, obteniendo una proporción de este elemento, equivalente á 0,00198 del *ion aluminio* por litro del agua analizada.

*Iones calcio y magnesio.*—El líquido filtrado procedente de la precipitación por el amoníaco de los iones hierro y aluminio mezclados, de que se ha hecho mención en la primera parte de esta determinación, se precipitó por el oxalato de amonio para separar el calcio al estado de oxalato (utilizando el procedimiento de la doble precipitación para obtener la separación completa y total del calcio y del magnesio), recogido el precipitado, lavado y calcinado, de la manera conveniente, dió un peso que representaba 0,15141 del *ion calcio* por litro del agua analizada.

En el líquido procedente de la separación del calcio, previamente evaporado hasta sequedad y calcinado para desalojar el exceso en él existente de sales amoniacales, se precipitó la magnesia por medio del fosfato sodo-amónico, pesándola como término de todas las operaciones indispensables efectuadas, al estado de pirofosfato; la cantidad obtenida de éste correspondió á 0,02007 gramos de *ion magnesio* en un litro del agua analizada.

V. *Determinación del ion carbónico.*—Separado este elemento de 500 centímetros cúbicos del agua

examinada al estado de carbonato de calcio y determinada la proporción que en este compuesto, una vez separado y desecado de la manera conveniente, existía del ion buscado, utilizando un aparato de Schrötter, se obtuvieron 0,35211 gramos de *ion carbónico* por litro del agua analizada.

VI.—*Determinación de la cantidad de gases disueltos*—Extraídos éstos de 320 centímetros del agua examinada, empleando el aparato propuesto y descrito por Fresenius con este objeto; efectuada la separación de los componentes de la mezcla gaseosa obtenida por la acción sucesiva de la potasa cáustica y del ácido pirogálico, y efectuadas las correcciones de humedad, presión y temperatura indispensables, se obtuvieron las cifras siguientes:

En un litro (1 000 centímetros cúbicos) del agua analizada existen (calculados á 0° y 760 milímetros de presión barométrica):

	Cm <sup>3</sup>	Gramos.
Anhidrido carbónico..	8,469	0,01664
Oxígeno .....	4,786	0,00698
Nitrógeno .....	17,951	0,02245
<i>Volumen total.</i> ...	<u>31,306</u>	

VII.—*Examen microscópico.*—El sedimento que, por evaporación espontánea, deja depositar el agua analizada, ha sido estudiado con todo detenimiento, empleando un microscopio Zeiss, gran modelo, con la combinación óptica resultante de la aplicación del objetivo apocromático *D* y del ocular número 1.º (como ampliificación máxima, 175 diámetros): resulta constituido preferentemente ese sedimento por numerosos cristales muy bien determinados, de cloruro

de sodio, y otros aciculares, no tan abundantes, de sulfatos de calcio y de magnesio, englobados, si así puede decirse, entre abundantes elementos amorfos, constituidos, sin duda, por los carbonatos existentes en el agua. No ha sido posible comprobar la existencia de alga inferior de ninguna clase, ni de ninguno de los grupos que suelen tener representantes en esta especie de aguas naturales.

VIII.—*Análisis bacteriológico.*—Para efectuar el estudio bacteriológico del agua que nos ocupa, se hicieron siembras, en las condiciones precisas en estos casos, en agar y en gelatina peptonizados, empleando para cada 10 centímetros cúbicos de cada una de estas substancias, cantidad precisa del agua; obtenida la mezcla, se colocó en cristalizadores de Petri, de fondo articulado, para la más fácil numeración de las colonias que pudieran desarrollarse, procediendo después á la exposición de los cristalizadores, así preparados, á una temperatura media de 22° á 25° durante un tiempo máximo de diez días, observando diariamente los cultivos para anotar las modificaciones que pudieran presentarse. El resultado de estas observaciones fué casi completamente nulo, pues no puede considerarse como dato positivo la aparición de alguna colonia, no liquidante, en número que no llegaba á 100 por centímetro cúbico del agua y formada por gérmenes procedentes sin duda del aire en el momento de proceder al embotellado de las muestras analizadas. Este resultado estaba descotado de antemano, pues ni la profundidad de la que estas aguas proceden, ni la naturaleza del te-

reuo donde se encuentran, ni la temperatura á la que brotan representan condiciones favorables para el desarrollo de ninguna especie bacteriana. Puede afirmarse desde luego que estas aguas, en su punto de emergencia, son bacteriológicamente puras, pudiendo conservar ese carácter si el sistema de embotellado se perfeccionara de una manera conveniente.

**Resumen de los trabajos efectuados y representación de los resultados.**

*A.—Iones encontrados en 1 litro (1.000 cm<sup>3</sup>) del agua analizada.*

Iones negativos:

	<u>Gramos.</u>
Ion cloro.....	1,02744
Idem carbónico.....	0,35211
Idem silícico.....	0,04283
Idem sulfúrico.....	0,28461

Iones positivos:

Ion potasio.....	0,28620
Idem sodio.....	0,64851
Idem calcio.....	0,15141
Idem magnesio.....	0,02007
Idem aluminio.....	0,00128
Idem hierro.....	0,00012
<i>Total</i> .....	<u>2,81528</u>

Traducidos en iones-miligramos por litro, equivalen á

Cloro-iones . . . . .	1.027
Carbónico-iones.....	352
Silícico-iones.....	42
Sulfúrico-iones.....	284
Potasio-iones.....	286
Sodio-iones.....	648
Calcio-iones.....	151
Magnesio-iones.....	20
Aluminio-iones.....	2
Hierro-iones.....	0,12
<i>Total</i> .....	<u>2.812,12</u>

*B.—Agrupación probable de los elementos encontrados.*

Agrupando los elementos obtenidos con sujeción á las reglas admitidas hasta hace muy poco y con las cuales es preciso conformarse para poder clasificar las aguas, hasta que oficialmente se nos den otras bases de clasificación, ya que es la forma bajo la cual se consignan los resultados de los análisis de todas las aguas minero medicinales existentes y conocidas en nuestro país, lo mismo que de las más reputadas del extranjero en cuantas publicaciones existen que se ocupan en la materia, guardando todos los respetos debidos á la Real orden de 7 de Junio de 1906, que dispuso se expresaran los resultados de los análisis con arreglo á la teoría de los iones, se encuentran las cifras siguientes para el agua minero-medical de «La Hermida».

*Gases en 1.000 cm<sup>3</sup>.*

	<u>Cm<sup>3</sup></u>	<u>Gramos.</u>
Anhidrido carbónico.....	8,469	0,01664
Oxígeno.....	4,886	0,00698
Nitrógeno.....	17,951	0,02245
<i>Total</i> .....	<u>31,306</u>	<u>0,04607</u>

*Sales disueltas en 1.000 cm<sup>3</sup>.*

	<u>Gramos.</u>
Bicarbonato de potasio..	0,23134
Idem de sodio.....	0,25100
Idem de calcio.....	0,17910
Idem de magnesio.....	0,01981
Idem ferroso.....	0,00034
Sulfato de sodio.....	0,04751
Idem de calcio.....	0,20332
Idem de magnesio..	0,08178
Cloruro de potasio.....	0,35525
Idem de sodio.....	1,41453
Oxido de aluminio.....	0,00372
Sílice.....	0,04283
<i>Total</i> .....	<u>2,83053</u>

La diferencia que se nota entre el total anterior y la cifra obtenida prácticamente en la determinación del residuo salino es debida, en su mayor parte, á la pérdida del ácido carbónico existente, formando los bicarbonatos durante la evaporación y la desecación del residuo.

Aunque es casi seguro que la alumina se encuentre en estas aguas bajo la forma de silicato, se ha considerado preferible anotar la cantidad obtenida de ese principio, sin suponerle incluido en ninguna combinación, por carecer de dato seguro que permitiera sostener esa hipótesis, cuando menos, con algún fundamento positivo.

La proporción de sales solubles de calcio y magnesio, diferentes de los bicarbonatos de estos metales, se ha deducido previa una determinación, hecha ex profeso, de la cantidad de óxidos de magnesio y cal-

cio que permanecen disueltos en el agua después de una ebullición prolongada; es decir, después de transformar los bicarbonatos en carbonatos insolubles.

La cantidad de materia orgánica que estas aguas contienen es tan insignificante, que no se ha creído necesario proceder á una determinación cuantitativa, que además de no tener una finalidad práctica útil, no hubiera dado, seguramente, resultado positivo alguno.

#### CLASIFICACIÓN DE ESTAS AGUAS

Obligados á incluir estas aguas en unos de los grupos taxonómicos establecidos en la clasificación oficial de las aguas minero-medicinales de España, no titubeamos en incluirlas entre las *clorudado sódicas, bicarbonatadas hipertemales*.







BIBLIOTECA NACIONAL DE ESPAÑA



1104764565