

J. r.

AGUAS
SULFURO-SALINO-ALCALINAS

DE

ZALDUA (ZALDÍVAR)
EN VIZCAYA.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT
5300 S. DICKINSON DRIVE
CHICAGO, ILLINOIS 60637

BAÑOS DE ZALDUA (ZALDIVAR)
EN VIZCAYA.

GRAN ESTABLECIMIENTO BALNEARIO

DE

ZALDIVAR, EN LA PROVINCIA DE VIZCAYA

(MERINDAD DE DURANGO.)

AGUAS SULFUR-SALINO-ALCALINAS.

ÚNICAS EN SU CLASE, EN LAS PROVINCIAS VASCONGADAS.

* Breve reseña del mismo
y de las propiedades medicinales y análisis de sus aguas.

MADRID: -

ESTABLECIMIENTO TIPOGRÁFICO DE ENRIQUE VICENTE,

Cuesta de Santo Domingo, número 20.

1880.

BAÑOS DE LADRA EN BOMAS

MÉDICO-DIRECTOR, en propiedad, el DOCTOR
D. LUIS MARÍA AGUILERA, que vive en *Madrid*, calle
de Silva, núm. 37, cuarto segundo derecha, donde,
fuera de la temporada, recibe consultas y contesta las
que se le dirijan por escrito.

Temporada oficial: del 1.º de Junio á fin de Setiembre.

AGUAS
SULFURO-SALINO-ALCALINAS
DE
ZALDUA (ZALDÍVAR)
EN VIZCAYA.

Publicamos estas breves noticias acerca de las aguas minero-medicinales de *Zaldivar*, en la provincia de Vizcaya y su *análisis*, para dar á conocer la gran importancia de tan salutíferos manantiales y la vasta aplicacion que tiene su uso, convenientemente dirigido, para la curacion de muchas de las infinitas enfermedades que afligen á la especie humana, algunas tenidas por incurables.

Impúlsanos la seguridad de ser ignorada la bondad de estas aguas, y hasta la existencia del Establecimiento balneario de Zaldivar, en la mayoría de las provincias de España, por falta de publicidad hasta ahora, principalmente en la Côte y en las provincias del Este, Noroeste y Mediodia.

* Los multiplicados casos de curaciones debidos á la accion esclusiva de las preciadas y heróicas aguas de Zaldivar, observados por distintos y muy distinguidos profesores, como los Sres. Obieta, Norzagaray, Gil y Fresno, Landeta, Martiartu, Larrinaga, Mendibil, Olmo, Asua, Alcorta, Onaindia, Aránsolo, Azcarreta, de Bilbao; los justamente reputados Doctor Pasaman, Médico titular de Ondárroa, y los de Durango, Vergara, Plasencia, Eybar, Verriz, Elgueta y muchos otros de distintas provincias, y que recayeron en enfermos de entre sus clientes, atacados de muy diversas dolencias, de curacion dificil, y muchos desahuciados ya por la ciencia, han demostrado, de una manera patente, la eficacia terapéutica de tan prodigiosas aguas. Si á esto se agregan las observaciones recogidas en 1858 por el Médico-Director Sr. Higuera, de casos verdáderamente extraordinarios, y el trabajo publicado en 1869 por el ilustrado Director y eminente hidrólogo, Doctor en Medicina y Cirujía y Licenciado en Farmacia D. Justo Jimenez de Pedro, actual Director del tan acreditado Establecimiento balneario de Urberuaga de Ubilla, han sido, sin duda alguna, las causas del aumento progresivo de la concurrencia de enfermos en los últimos años en nuestro Establecimiento.

En vista de tan benéficos y sorprendentes re-

sultados, confirmados por la experiencia clínica, y de los que hemos sido no pocas veces testigos presenciales, no hemos de omitir medio alguno para que tan precioso remedio pueda ser aplicado en cuantas formas aconseje la ciencia, sin olvidar las reformas que en el Establecimiento reclama la escogida sociedad que en él se reúne; proporcionando á los bañistas la mayor comodidad y bienestar posibles, tanto en el departamento hidrológico, como en las habitaciones, en la alimentación y distracciones; dedicando tan particular atención á las mejoras realizables, que no sea exagerado asegurar se halle el de Zaldivar á la altura del primer Establecimiento que pueda citarse como modelo entre los de su clase.

Contando ya con un espléndido edificio para hospedería, que contiene un magnífico comedor, una magnífica cocina, unas hermosísimas galerías, amplias y cómodas escaleras, buenos sótanos, habitaciones clarísimas, grandes y bien ventiladas, hermosos salones de recreo y juegos: con un departamento balneario sumamente capaz y susceptible de progresivo mejoramiento, en el que se irán realizando sucesivamente cuantas reformas y adelantos aconseje ó reclame la ciencia, hasta llegar á la altura del primero de los de su clase; con unos alrededores como los que posee Zaldivar, en que la naturaleza parece haberse

empeñado en derramar á manos llenas sus más preciados dones, no debe dudarse que el Establecimiento balneario de Zaldívar será dentro de breve plazo, por su situación y desarrollo, por sus reformas y por lo numeroso y distinguido de su concurrencia, uno de los primeros de estas provincias y quizá de España, al nivel de los mejor montados y más concurridos del extranjero, á lo que contribuirán poderosamente la especialidad de sus aguas y su especialización terapéutica.

DESCRIPCION.

Siendo bien conocidos por cuantos han visitado el país vascongado los encantos que ofrecen á cada paso á la vista del viajero sus bellos y variados panoramas, no nos detendremos á describir las galas con que la naturaleza ha decorado, con mano pródiga, el hermoso recinto de Zaldivar, limitándonos á exponer sencillamente su situacion.

En la provincia de Vizcaya, merindad de Durango, al pié de una de las estribaciones de los Pirineos, á los $43^{\circ}-10'-25''$ —de latitud N. y $1^{\circ}-8'-30''$ —de longitud E. del Meridiano de Madrid, á dos kilómetros de la carretera general que conduce á Guipúzcoa, siete kilómetros de Durango y treinta y cinco de Bilbao, se halla situado el Establecimiento balneario de Zaldivar.

La anteiglesia de Zaldua, á que corresponde, confina al N. con la anteiglesia de Mallavia, al

S. con Elorrio, al E. con las villas de Hérmua, Eybar y Elgueta (las dos últimas pertenecientes á la provincia de Guipúzcoa) y al O. con Verríz. Consta de unos 600 habitantes, diseminados en multitud de caseríos, y está situada en un frondoso y ameno valle, sembrado de huertas que alternan con los caseríos y molinos harineros, impulsados por la corriente de varios riachuelos, que se deslizan serpenteando por su fértil vega, y que á la vez que alimentan infinitos frutales de diversas clases, proporcionan alguna distracción á los bañistas aficionados á la pesca.

Los montes que rodean este valle, son: por el N. Arriazu, por el S. Garrazgana, por el Este Mendo, y por el O. Ansuaga. Todo el terreno de los primeros está cultivado y poblado de frutales; los Mendo y Ansuaga, aunque no despoblados, están destinados en su mayor parte al plantío de monte, y tienen magníficos y extensos bosques formados por frondosos castaños, hayas, robles, plátanos y abedules.

En los confines E. con la provincia de Guipúzcoa, á la distancia de unos 300 metros al S. O. de la anteiglesia de Zaldúa, se encuentra el abundante y salutífero manantial minero-medicinal, conocido con el nombre de Zaldívar, por llamarse así el sitio de su nacimiento, separándose sólo una calle de árboles, con asientos, que es uno de

los paseos de los señores bañistas en todas las horas, por disfrutarse siempre en ella de sombra y de frescura. Dista de Madrid este Establecimiento 528 kilómetros por Vitoria, de los que 42 únicamente son de carretera, 600 kilómetros por Zumárraga, de los que también son 42 por carretera y 592 kilómetros por Bilbao, de los cuales 35 son de carretera, siendo todos los demás de ferrocarril.

Entre las infinitas bellezas que contiene este delicioso recinto, mencionaremos el caudaloso arroyo llamado URGACISCO, que corre, formando cascada, entre los dos edificios, el balneario y la hospedería, por bajo de una galería de cristales que pone en comunicación ambas dependencias del Establecimiento, y va á unirse con el de Cengoitia, en Olabe, barrio de Verriz, y con otros, Lariz y Arria que bajan de la sierra de Oiz, reuniéndose todos en un río que, junto con el de Abadiano y el de Mañaria, toma el nombre de Durango, teniendo sobre ellos 30 molinos, siete puentes de piedra sillar y tres de madera. Un frondosísimo bosque con hermosos paseos, que se halla frente á la hospedería, á pocos pasos de la puerta, y en el que apenas penetran los rayos solares, por lo que es elegido para punto de reunión y lectura en ciertas horas del día. Contiene grandes mesas de piedra de una sola pieza, y rús-

ticas, rodeadas de asientos de la misma clase, que prefieren muchos bañistas para tomar chocolate y refrescar, reuniéndose algunos despues de la comida, á manera de café, en tan ameno lugar: colócase tambien un columpio para distraccion de la juventud.

Al otro lado de la hospedería hay una huerta perteneciente al Establecimiento; y á su salida, una fuente de agua potable que, por lo abundante y exquisita, puede competir con la primera en pureza, circunstancia que no suele concurrir en muchos Establecimientos balnearios. Detrás del mismo existe otra fuente de recreo, en el centro de unos preciosos cuadros de jardin, á donde da el magnífico comedor de primera, cuyas muchas y grandes ventanas se hallan cubiertas de madreselvas, que por lo tupidas disminuyen la intensidad de la luz, produciendo agradable frescura.

Hay además alrededor del Establecimiento, en tan fértil vega, hermosos y variados paseos de plátanos, sauces y castaños de Indias (que cruzan en distintas direcciones y por entre bosques, como río abajo, hácia Durango, hasta cuyo punto, barriada de Olacuenta y caseríos inmediatos, en los que se encuentra exquisita leche, hacen excursiones los bañistas, así como á Mallavia, Verriz, Elorrio, Eybar, Hérnua, etc. Todos los alrededor-

res del Establecimiento se encuentran cubiertos de bonitos rosales, asientos rústicos, copudos árboles y ligeros puentecillos sobre los multiplicados arroyuelos que serpentean por doquiera, produciendo frescura y delectación.

Es la hospedería de las mejores de su clase, por su magnificencia, capacidad y excelentes condiciones higiénicas. Consta de tres pisos con amplísimas galerías que sirven de paseo á los señores bañistas despues de cenar y en los dias lluviosos. Varios comedores, alguno con mesas para más de cien cubiertos y otros particulares para familias. Habitaciones espaciosas, cómodas y bien amuebladas, con buenas camas de hierro, todas con colchones de muelles y ricas ropas; salon de recreo con piano; sala de billar, y juegos licitos; gabinete de lectura, donde además de toda clase de periódicos, hay una pequeña biblioteca; magnífica cocina de grandes dimensiones, y un gran sótano para la conservacion de vinos y carnes. Hay una bonita y amplia capilla dedicada á Nuestra Señora de la Concepcion, en que se celebran misas todos los dias de precepto, y muchos de los que no lo son, durante la temporada balnearia.

Próxima al Establecimiento existe aún la antigua casa de Zaldivar, con las ruinas del antiquísimo castillo, digno de mencionarse por con-

tener el lúgubre calabozo que sirvió de prision por espacio de diez años, según tradicion, á Don Sancho Abarca.

Varios ecos, que en las proximidades del Establecimiento repiten con claridad y distincion palabras y áun frases de muchas sílabas, sirven de distraccion y agradable recreo á los bañistas, entreteniéndolos sus ratos de ócio.

Nada hemos omitido, ni omitiremos en adelante, para dar á este Establecimiento el desarrollo que venia reclamando el gran crédito de sus aguas y la escogida concurrencia de bañistas que vemos aumentarse cada año, no sólo de la provincia y sus limitrofes, sino de las Castillas, Aragon y Cataluña, y de Madrid, Búrgos, Navarra, Sevilla, Málaga, Logroño y otras de las más principales provincias de España.

Los señores bañistas hallarán en este Establecimiento pilas de mármol, duchas y chorros, inhalaciones, pulverizacion y demás medios conocidos de aplicacion de las aguas. Muy prácticos, entendidos y serviciales bañeros y bañeras. Excelente servicio, con el mayor aseo, limpieza en todo, y hasta pulcritud. Recreos. Inmejorable trato. Mesa espléndida, para cuyo servicio cuenta con reputados cocineros, repostero, cocinera del país, jefe de comedor y camareras acostumbradas é inteligentes. Buenas camas en no menos

buenas habitaciones, para una persona, para dos y para familias, amuebladas todas bien; pero habiéndolo para todos los gustos y fortunas.

Si á lo expuesto se agrega lo benigno del clima y su frescura en la temporada balnearia, en la que no pasa la temperatura de 22° aún en las horas de más calor de los días caniculares; la pureza del aire que se respira, lo pintoresco del sitio, en tan apacible valle, y la frondosidad de los amenos bosques que lo rodean, de tan rica vegetación, surcados por las rápidas corrientes de multitud de fuentes (más de 48) y arroyuelos, que se precipitan de las verdes montañas y altos de Mallavia y Santa Marina; la amplitud y elevación de las galerías y habitaciones, salones y comedores, salón de sociedad y sala de billar, columpios, juegos, gabinete de lectura y variados paseos; y por último, la facilidad que hoy existe para trasladarse á este Establecimiento desde la Corte y desde cualquier punto de España por los ferrocarriles del Norte y Mediodía, Zaragoza y Navarra á Miranda de Ebro, y desde allí á Bilbao, Vitoria ó Zumárraga, y desde cualquiera de estos puntos, en cómodos carruajes y cuatro ó cinco horas, al Establecimiento, pasando por Durango, casi á cuyas puertas se encuentra Zaldívar, y hasta donde en breve se ha de prolongar la vía férrea, debe esperarse, en bien de la humani-

dad, sea visitado, no ya tan sólo por los enfermos á quienes su estado obliga á abandonar las comodidades de su casa, con el solo objeto de recobrar su deteriorada salud, sino tambien por aquellas personas que, acostumbradas á la vida de las grandes poblaciones, fatigadas por los trabajos mentales y la vida del bufete durante el invierno, ó que hacen vida sedentaria, necesitan, para reponer sus fuerzas físicas y áun morales, un momento de expansion, recreo y tranquilidad, que hallarán indudablemente en los baños de Zaldívar. Encontrando en el uso de sus prodigiosas aguas, unos su completa curacion, otros grande alivio en sus padecimientos, y todos en la deliciosa vida campestre que les proporcionará su permanencia en esta apacible estancia, amenidad y distraccion agradable y provechosa al disfrutar los encantos de tan benéfica estacion balnearia.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS AGUAS.

El manantial de las aguas minero-medicinales de Zaldivar á que los naturales del país llaman *Urgaciya* (agua salada) y *Uratza* (agua hedionda), brota, en direccion ascendente por cinco aberturas próximas, de una roca caliza negruzca. Se hallan encerrados en un depósito octogonal perfectamente construido y cerrado, de más de cuatro metros por otros tantos de profundidad, emergiendo un caudal de agua de 3.454 cuartillos por hora; caudal que se ha observado constantemente inalterable en todas las estaciones.

Estas aguas son claras y transparentes, de olor como á huevos podridos, sabor análogo y salino amargo bien marcado; son untuosas al tacto; expuestas al aire se enturbian y precipitan. Los gases que de ellas se desprenden atacan algunos metales, con especialidad la plata, á la que ennegrecen. Su densidad, comparada con la del agua

destilada, es de 1'0095. Y su temperatura constante es de 17° centígrados; invariable en todas las estaciones y en todas las circunstancias barométricas y atmosféricas.

El terreno en que emergen está constituido por carbonatos de cal impuros, carbonatos y sulfuros de hierro, gredas, margas y pizarras de varias especies.

COMPOSICION QUÍMICA DE LAS AGUAS.

Estas aguas, además de estar bastante saturadas de gas *sulfhidrico* y de *ázo*e, tienen en disolucion gran cantidad de sales alcalinas, principalmente sulfatos y cloruros magnésico y sódico, en mayor proporcion que en las de los diversos manantiales del país; y nitratos magnésico y potásico, que no se hallan en ninguno de ellos, segun lo demostró el análisis químico verificado en Madrid en Diciembre de 1844 por los Doctores en Farmacia D. Antonio Moreno y D. Diego Lletget, del que resultó que cada libra castellana del agua de Zaldivar á la temperatura de 17° y presion atmosférica de 26 pulgadas y 1,3 lineas, contiene los cuerpos y en las proporciones que se expresan á continuacion, á saber:

Gas sulfhidrico.....	3'4 pulgadas cubicas.
» ázo.....	0'4 " " "
Cloruro sódico.....	6'7 granos.
» magnésico.....	3'7 " "
Sulfato sódico.....	2'8 " "
» magnésico.....	2'8 " "
» cálcico.....	14'8 " "
Nitrato magnésico.....	0'4 " "
» potásico.....	3'4 " "
Carbonato cálcico.....	4'3 " "
» magnésico.....	0'24 " "
Acido silícico.....	0'4 " "
Oxido de hierro.....	} Cantidades mínimas.
Materia orgánica vegetal.....	

Las observaciones sulfhidrométricas hechas en estas aguas por el Excmo. Sr. Doctor don Melchor Sanchez de Toca, dieron por resultado que un cuarto de litro contiene:

Azufre	0 041844 granos.
Gás ácido sulfhídrico.....	0'012578 »
» » » en volúmen.	4'831218 centímetros cúbicos.

VIRTUDES MEDICINALES.

Conocidas estas aguas desde muy antiguo por su gran eficacia para la curacion de todas las erupciones herpéticas, costrosas, afecciones reumáticas y otras de distinta indole, no fueron sin embargo explotadas, á pesar de haberse observado repetidas curaciones de enfermos que no habian conseguido resultado alguno despues de haber usado otras aguas, ya sulfurosas, ya salinas, de las en que abunda el país. Llamaron más particularmente la atencion por la curacion operada en un mendigo que padecia una herpes costrosa inveterada, de la que no habia conseguido verse jamás libre, no obstante haber hecho uso de las diferentes aguas sulfurosas del país. Este desdichado principió por abrir una zanja, en la que se metió para bañarse, consiguiendo, al cabo de tomar algunos, exterminar completamente su re-

belde enfermedad. Despues, el señor conde de Peñaflorida, propietario, hizo construir provisionalmente un baño, cerrado con tablas, donde concurrieron á bañarse gran número de pacientes, bebiendo las aguas, y todos curando.

Vistos, pues, y ya justificados los maravillosos efectos de tan prodigiosas aguas, resolvió dicho señor hacer levantar una magnífica casa de baños, cuya descripcion, así como la del edificio construido y adicionado despues para hospedería, hemos hecho oportunamente.

Las aguas *sulfuro-salino-alkalinas* de Zaldivar se administran en bebida, ya solas ó mezcladas con vehículo apropiado, y en baños de inmersion, generales ó locales, de vapores minerales ó en estufas; chorros ó duchas ascendentes ó descendentes, horizontales, oblicuos, circulares, etc.; pudiendo combinarse á la vez dos ó más de éstos, segun lo exija la dolencia que se trate de combatir y á la temperatura que convenga. Las duchas podrán ser en forma de lluvia, de columna, más ó ménos gruesa, de lanza ó regadera, de mayor ó menor diámetro.

Pueden aplicarse igualmente estas aguas en lavativas, inyecciones, colutorios, lociones, afusiones, irrigaciones, etc. Y por último, en chorros de vapor, inhalaciones y pulverizaciones, que tan excelentes resultados producen en infinitas

enfermedades y muy especialmente en las de los órganos respiratorios, faringe, cámara posterior de la boca, fosas nasales, etc., etc.

Usadas en bebida son laxantes, suaves, sin producir cólicos ni áun la menor incomodidad. Y están muy indicadas en la *atonía* ó debilidad del estómago, acompañada de digestiones difíciles; en la falta ó disminucion del apetito, ora proceda de desórdenes nerviosos, de irritacion crónica de la membrana mucosa ó de la presencia de materias saburrales mucosas ó biliosas; y en el estreñimiento.

Con el uso interno y externo de las acreditadas aguas de Zaldivar, convenientemente dirigido, y aplicadas en las diversas formas que dejamos mencionadas, se consigue la curacion de las enfermedades crónicas de la piel, como *erisipelas*, *sarna*, *tiña*, *lepra*, *impétigos*, *empeines*, *zarpullidos* y todas las afecciones de este género; *eczemas*, *herpes* de todas clases, por inveterados que sean; *forúnculos*, *diviesos*, *úlceras* recientes y *antiguas*, sostenidas por cualquier vicio general; siendo su accion muy especial en las *úlceras degeneradas*.

Curan con regularidad y prontitud el *reumatismo*, bien sea muscular fibroso ó nervioso: la *artritis*, traumática, reumática y gotosa; la *ciática*, *lumbagos*, etc.

Las sales que entran en la composición de las aguas de Zaldívar las hacen muy preferibles á los baños de mar para la más pronta y completa curación del *raquitismo* y del vicio *escrofuloso*, en sus múltiples manifestaciones, y en la *cáries* y *necrosis* de los huesos, dependientes del mismo; así se observa con cuánta facilidad resuelven los infartos escrofulosos, tumores y abscesos, y cómo los modifican y detergen cuando se hallan ulcerados, cicatrizando sus úlceras, y también cómo resuelven los *tumores blancos* ó linfáticos, *infartos* de las articulaciones, etc., etc.

Las sales alcalinas y los nitratos que en dichas aguas se hallan disueltos, explican el excelente resultado que hemos visto conseguir con su uso á muchos enfermos que padecían afecciones de las vías urinarias, como *disuria*, *estranguria*, *diátesis úrica (calculosa)*, *catarros de la vejiga* y demás afectos crónicos de esta viscera, así como en las enfermedades del aparato genital de ambos sexos: las *metritis* ó inflamación de la matriz con ó sin infarto de este órgano, las *vaginitis*, las *leucorreas* ó flores blancas, ya proceda la inflamación local de cualquier vicio general ó por atonía de las membranas; los *infartos del ovario*, la *ninfomanía*, la *satiriasis*, la *anafrrodisia*, etcétera, etc.

Se observan asimismo sus buenos efectos en

la *clórosis* ú *opilacion*, en la *amenorrea*, *dismenorrea* y demás desórdenes de la menstruacion, y tambien en las flegmasias crónicas de las membranas mucosas, como las *estomatitis* ó inflamacion de la mucosa bucal, con ó sin *aftas*; en las *ophtalmias catarrales*, *escrofulosas*, herpéticas, reumáticas ó sifilíticas; en las *faringitis*, *laringitis*, áun las ulcerosas; en el *asma*, *ronquera*, *afonia* ó falta de voz, *catarros bronquiales* y *pulmonales*, *gastritis* y *gastro-enteritis* crónicas.

Son eficacisimas en la *ictericia*, obstrucciones, congestiones é hipertrofia del *higado*, *bazo* y *mesenterio*, sin lesion orgánica de estas visceras; en la astriccion pertinaz de vientre, en los tumores *hemorroidales* ó *almorranas*, y demás afecciones dependientes de la dificil circulacion de la sangre por el sistema de la vena porta.

Son de grande utilidad en todas las afecciones del sistema nervioso, ya dependan de desórdenes del centro cerebro-espinal, ya del gangliónico, ó de ambos á la vez, corrigiendo las *neuralgias*, *paralisis*, *hemiplégias*, *paraplégias*, *histerismo*, *cólicos nerviosos*, *biliosos* y *espasmódicos*; *gastralgias*, dolores de estómago, *flato ardiente*, *acédias*, *hepatalgias*, *esplenalgias*, *nefralgias*, *enteralgias*, y *metralgias*: los afectos convulsivos, como *convulsiones*, *epilepsia*, *corea* ó baile de San Vito; las *palpitaciones*, *cefalalgias*,

hemicráneas, vértigos, hipocondria y todas las *neuroses de relacion*.

Son, por último, sumamente provechosas estas aguas en los *catarros crónicos* que suelen padecer sujetos de avanzada edad, y en los *asmáticos*; en las infiltraciones de serosidad ó *edemas pasivos*, cuando no están sostenidos por afecciones con lesion de algun órgano importante; modificándose tambien con su aplicacion, convenientemente dirigida, las *anquilosis incompletas*, aunque sean muy antiguas, las *úlceras crónicas, callosas y fistulosas, las gonorreas, úlceras de las partes genitales, bubones*, aunque estén en supuracion, *sifilides* y demás afectos *sifilíticos*, ó bien dependientes del abuso del mercurio; resolviendo por su doble accion los *exostoses*, tumores huesosos: se han obtenido asimismo muy felices curaciones, con su uso interno y externo, en toda clase de heridas, y particularmente en las ocasionadas por arma de fuego, aun cuando acompañadas de *cáries de los huesos*.

CONTRA-INDICACIONES.

Está contraindicado el uso de las aguas de Zaldivar en el período agudo de todas las enfermedades; en los casos de congestiones ó inflamaciones agudas de los órganos; en las hemorragias activas; en los *aneurismas*, dilataciones del corazón ó de los grandes vasos; en las lesiones orgánicas de cualquier viscera importante, etcétera, en cuyos estados no pueda esperarse de parte del paciente reaccion favorable.

DEL MODO DE USAR LAS AGUAS.

Siendo las aguas sulfuro-salino-alcálinas de Zaldivar, por sus diversos y poderosos mineralizadores, uno de los remedios más heroicos que posee la terapéutica hidrológica para la curación de infinitas enfermedades más ó menos antiguas, y rebeldes muchas veces á la acción de los demás agentes terapéuticos empleados antes con toda oportunidad, incluso, entre ellos, el uso de distintas aguas minerales de otros manantiales,

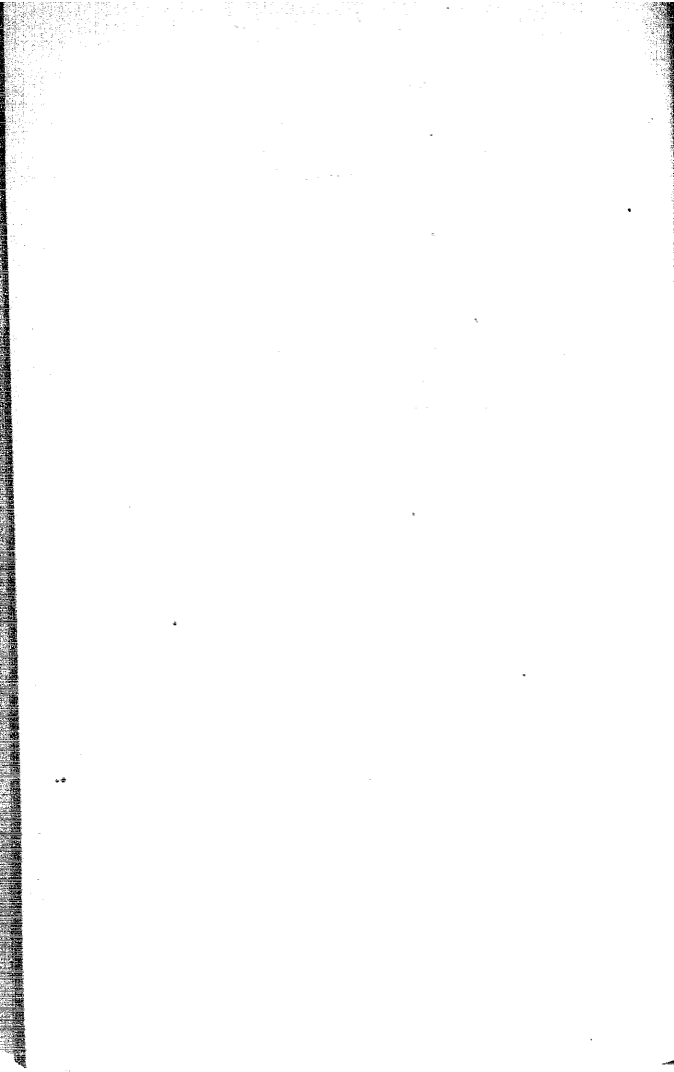
ya sulfurosos, ya salinos, así de España como del extranjero; pertinacia y rebeldía que se ha logrado vencer muchas veces con el uso de las de Zaldivar en diferentes enfermos, merced sin duda á las modificaciones que produce su accion sobre todo el organismo, obrando, por consiguiente, sobre todos los sistemas; fácilmente se comprenderá que no nos atrevamos á establecer ni á indicar siquiera reglas generales para la aplicacion de tan poderoso agente curativo.

No siendo, pues, posible señalar dichas reglas generales para su uso, creemos indispensable la intervencion de la ciencia que aconseje en cada caso el método y las formas en que convenga aplicarlas, para llenar las diversas indicaciones, segun la índole de la enfermedad y las condiciones del enfermo, si se han de obtener buenos resultados de su administracion. El obrar de otro modo ó por simple rutina expondria á los enfermos á ver frustrados sus deseos, originándose a veces accidentes graves y hasta peligrosos, y casi siempre la nulidad de los efectos curativos; mientras que, por el contrario, siendo fieles guardadores de los consejos médicos, tanto antes de dar principio al uso de las aguas como durante y despues del mismo, podrán ver realizadas sus esperanzas en el mayor número de casos.

Así aconsejamos á los concurrentes á nuestro

Establecimiento, que no beban el agua sino en la cantidad, horas y forma que les haya prescrito el Médico-Director; y que tomen los baños, chorros, estufas, inhalaciones gaseosas, pulverizaciones, etc., en el número, forma, duración y á la temperatura que el mismo les aconseje; observando durante su permanencia en el Establecimiento, como en la cuarentena, el régimen higiénico que aquél les indique, y que tanto puede influir en el éxito de su curación.

A continuación insertamos el último análisis químico de las aguas del Establecimiento balneario de Zaldúa (Zaldivar), practicado al pié de los manantiales por el distinguido catedrático de Química en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, Dr. D. Manuel Saenz Díez, cuya reputación como químico analítico es bien sólida, así en España como en el extranjero.



ANÁLISIS

DE LAS

AGUAS SULFURO-SALINO-ALCALINAS

DE ZALDÍVAR (ZALDUA)

EN LA PROVINCIA DE VIZCAYA.

I.—Manantial.

Se halla situado á 1.° 8' 30" de longitud E. del meridiano de Madrid, y á los 43° 10' 25" de latitud N. en la provincia de Vizcaya, anteiglesia de Zaldua, partido judicial de Durango, de cuya villa dista 7 kilómetros, y 35 de Bilbao.

El agua está contenida en un depósito octogonal de 4^m'038 de diámetro por 4^m de profundidad, brotando, según se dice, de la parte inferior por diferentes surtidores; pero que en la época en que hemos hecho los estudios (en 1.° de Agosto de 1869) no se podían observar, por la masa de líquido que los cubría.

Su cantidad ha sido aforada, sacando una gran parte de ella por medio de una bomba, midiendo la distancia que había entre el nivel del líquido y la rasan-

te del pavimento, y efectuando lo propio al cabo de 10'5 horas para poder cubicar el aumento de volúmen, dadas las dimensionés del depósito; habiendo resultado una cantidad de agua representada por 6^{m. c.}'2895, ó bien 0^m'599 por hora, ó sean unos 10 litros por minuto.

II.—Propiedades físicas

Tomada la temperatura repetidas veces, teniendo en cada una sumergido el termómetro en el líquido durante una hora, ha marcado constantemente 16°3 del centígrafo (13°04 de Reamur), siendo la exterior en la misma pieza de 19°2 C. (15°36 R).

El agua es trasparente al sacarla del depósito, pero al instante empieza á ponerse opalina, y al poco tiempo abandona un depósito blanquecino, tanto más abundante, cuanto mayor ha sido su exposicion al aire.

Tiene un olor fuerte á huevos podridos, su sabor hepático en el primer momento, despues salado muy marcado, dejando, por último, un gusto bastante amargo.

Recogida en un frasco, suelta multitud de pequeñas burbujas, que huelen á huevos podridos, debidas en su mayor parte, segun el análisis, al gas sulfhídrico.

Tiene una reaccion alcalina muy marcada, que se comprueba fácilmente con el papel azul de tornasol enrojecido.

III.—Trabajos en el manantial.

Efectuando diferentes ensayos en el Establecimiento, tomando agua trasparente y sin tenerla en contacto del aire, hemos tratado de conocer los cuerpos que la mineralizan, valiéndonos de diferentes reactivos, que nos han dado los resultados siguientes:

1.° La tintura de campeche da un olor vinoso muy marcado en el momento de ponerla en su contacto.

2.° Con el alcohol se pone lechosa, y despues de algun tiempo aparece un sedimento en ella.

3.° La disolucion alcohólica de jabon da con la misma abundantes é instantáneos grumos blancos.

4.° El nitrato argéntico, al que se le añadió un poco de ácido nítrico, ocasionó un abundantísimo precipitado blanco.

5.° El cloruro bárico, adicionado de ácido clorhídrico, forma un precipitado blanco muy abundante.

6.° El acetato plúmbico ocasiona un precipitado oscuro, que es una mezcla de blanco y negro.

7.° El oxalato amónico, añadiendo antes al agua sal amoniaco y amoniaco libre, da un precipitado blanco en bastante cantidad.

8.° El fosfato sódico, con el líquido resultante de separar el anterior precipitado, produce uno muy poco abundante.

9.º El permanganato potásico es descolorado pronto y en bastante cantidad.

10. El nitro-prusiato sódico da color azul, que desaparece despues de algun tiempo.

11. El ferricianuro potásico da un ligero color azul.

El sulfocianuro potásico, el molibdato amónico y los demás reactivos empleados no nos han dado reaccion alguna que nos manifieste la presencia de otros cuerpos.

12. Sometiendo el agua á la ebullicion, se desprenden gases que huelen á sulfhídrico, toma un color verde oscuro, forma despues un sedimento que da eferescencia con los ácidos, y el líquido queda bastante alcalino.

13. Evaporándola hasta sequedad, deja un residuo muy abundante, algo oscuro y alcalino, que añadiéndole alcohol é inflamándole, comunica á la llama un color fuertemente amarillo.

Teniendo en cuenta las reacciones que anteceden, deduciremos que los cuerpos que dominan en estas aguas, son: gas sulfhídrico, sulfuros alcalinos, sulfato cálcico, sales de magnesia, carbonato cálcico, sulfatos solubles, gran cantidad de cloruro sódico y pequeña porcion de óxido ferroso.

Para conocer si habia otros cuerpos, hemos concentrado el agua hasta $1/4$ de su primitivo volúmen, y valiéndonos de los mismos reactivos, obtuvimos precipitados en mayor cantidad, acusándonos tambien la

presencia de óxido férrico, de fosfatos, materia orgánica y sílice.

No bastando esta concentracion para demostrar la presencia de cuerpos que aún suelen existir en las aguas en menores cantidades, hemos sometido á la evaporacion 230 litros (456 cuartillos) hasta reducirlos á unos dos litros, que recogidos, así como el gran depósito que dejaron, fueron empleados en los ensayos sucesivos.

Igualmente hemos embotellado bastante cantidad de agua para su análisis cuantitativa.

Habiendo demostrado la presencia del ácido sulfhídrico, hemos efectuado en la localidad diferentes ensayos sulfhidrométricos con el agua del depósito, con la que beben los bañistas y también con el agua de las bañeras: más tarde expondremos los resultados que hemos obtenido.

Sometimos también el agua á la ebullicion prolongada en aparato convenientemente dispuesto para recoger los gases. Analizados éstos, se vió que contenian una mezcla de gas sulfhídrico, nitrógeno, ácido carbónico y pequeña cantidad de oxígeno, como tendremos ocasion de demostrar al ocuparnos de los gases en particular.

También hemos conservado parte de esta mezcla gaseosa, que hemos trasportado al laboratorio convenientemente encerrada para evitar su alteracion.

Sabiendo la dificultad que ofrece la exacta deter-

minacion del azufre por la alteracion que esta clase de aguas experimenta al aire, hemos llenado varios frascos de un litro de capacidad con agua, poniendo antes en ellos un volúmen conocido de una disolucion de ácido arsenioso en el ácido clorhídrico, para precipitar todo el azufre al estado de sulfuro de arsénico ó sulfido arsenioso, y proceder á su determinacion posteriormente.

Demostrada la presencia del ácido carbónico entre los gases obtenidos por la ebullicion del agua, hemos tratado de fijarle, tomando igualmente frascos de á un litro, en que se habia puesto un volúmen conocido de cloruro bárico amoniacal, para obtener carbonato bárico.

IV.—Análisis cualitativa.

Dos litros de agua se han tenido por varias horas á la ebullicion, procurando que no variase el nivel, añadiendo agua destilada para evitar la separacion del sulfato cálcico, obteniendo un precipitado, que se ha recogido sobre un filtro y un líquido.

A.—El precipitado, tratado por ácido clorhídrico, ha dado efervescencia y dejado un residuo de sílice, yeso y azufre, que se ha recogido en un filtro; el líquido obtenido se ha sometido á los reactivos siguientes:

1.º El cloruro bárico ocasionó en él un ligero entur-

biamiento, debido á una pequeña cantidad de sulfato cálcico, disuelto á expensas del ácido clorhídrico.

2.º El sulfocianuro potásico dió un color rojizo, debido á la presencia de una sal férrica.

3.º Con el ferrocianuro potásico se obtuvo una coloracion azul característica de una sal férrica.

4.º El ferricianuro de potasio dió tambien color azul propio de una sal ferrosa.

5.º El oxalato amónico y amoniaco dieron un precipitado blanco abundante de oxalato cálcico.

6.º El fosfato sódico dió con el líquido recogido, despues de separado préviamente el precipitado anterior, un poco de precipitado blanco de fosfato amónico-magnesiano.

7.º El amoniaco en exceso con el líquido anterior, despues de filtrado y de acidulado con ácido clorhídrico, ha formado muy poco precipitado, que examinado detenidamente, ha resultado ser óxido aluminico.

8.º El molibdato amónico con un exceso de ácido nítrico ha dado un líquido algo amarillento, indicando la presencia ó trazas de fosfatos.

De cuyas reacciones se viene en conocimiento que el precipitado está formado de carbonatos de cal y magnesio, óxido de hierro, alúmina, sílice, sulfato cálcico y azufre.

B.—El líquido que resultó de la ebullicion y separacion del precipitado A de los dos litros, se evaporó hasta unos ciento veinte centímetros cúbicos, obtenién-

dose un sedimento compuesto de sulfato cálcico y cloruro sódico, que se ha separado por filtracion, y el líquido trasparente tenia fuerte reaccion alcalina, y daba con ácido clorhídrico efervescencia con olor á sulfhídrico, debido á sulfuros alcalinos y algo de carbonatos, y un precipitado que examinado resultó ser azufre debido á hiposulfitos formados durante la ebullicion, porque el agua natural no presenta esta reaccion después de evaporada convenientemente para separar el gas sulfhídrico.

Tambien se ha demostrado la presencia de la cal, magnesia, sosa, algo de sílice é indicios de potasa, así como mucho cloro, ácido sulfúrico y materia orgánica, no pudiendo poner de manifiesto otros cuerpos á pesar de haber empleado los reactivos que los descubren.

Del mismo modo, acidulando con ácido clorhídrico un litro de agua, evaporando en baño de maría hasta tener muy poco líquido, añadiendo carbonato sódico bien calcinado, y destilando, se ha reconocido la presencia del amoniaco en el producto de la destilacion.

V.—Reconocimiento de los cuerpos que existen en pequeña cantidad.

Para estas operaciones nos hemos valido del residuo y del líquido procedente de los 230 litros evaporados, pesando el precipitado que se ha desecado, y ha-

ciendo un ensayo para ver el contenido del mismo en las aguas madres, ha dado un peso, por el que se ha calculado el contenido en todo el líquido, y sumándolo con el primero, ha resultado un total de 4^k037.

El líquido obtenido tenia fuerte reaccion alcalina, color ligeramente amarillo, olor á sulfhídrico; daba efervescencia con el ácido clorhídrico; abundante precipitado con el nitrato argéntico, acidulándolo antes con ácido nítrico; igualmente ha precipitado con el cloruro bárico en presencia del ácido clorhídrico; el oxalato amónico, adicionándole antes sal amoniaco y amoniaco en exceso, ha formado poco precipitado; separado éste por filtracion, y añadiendo al líquido fosfato sódico, se ha obtenido abundante precipitado.

El molibdato amónico solo dá color amarillo de pronto, pero despues de veinticuatro horas se notaba un ligero precipitado del propio color. El ferro y ferri-cianuro potásicos acusan la presencia de sales férricas y ferrosas, obteniendo color rojizo con el sulfocianuro potásico. El yoduro potásico, almidon y ácido sulfúrico dan color azul instantáneamente: con el ácido sulfúrico y la brucina se nota un color de rosa bien manifesto. El alcohol apenas produce enturbiamiento. El nitroprusiato dá coloracion azul bastante permanente. Evaporando hasta sequedad se nota olor á ácido sulfuroso, y el residuo toma color negro, que á mayor temperatura desaparece, debiéndose á la materia orgánica. Añadiendo ácido sulfúrico al residuo anterior, se des-

prenden muchos vapores de ácido clorhídrico, y se nota olor á gas sulfhídrico.

Separando convenientemente las sustancias térreas, hemos puesto de manifiesto la sosa, que existe en gran cantidad, y la potasa. Tratando de investigar si existia yodo y bromo, solo éste ha podido ser demostrado, aunque en pequeníssima cantidad, no pudiendo poner de manifiesto la presencia del yodo, no obstante operar con líquidos muy concentrados.

Deseando conocer los cuerpos que pudieran existir y se demuestran con el espectrógrafo, hemos tomado gran parte del agua madre, que se ha tratado convenientemente para separar en lo posible las tierras, y se ha obtenido un residuo alcohólico, que examinado con el referido aparato, ha dado las rayas que corresponden á la cal, sosa, potasa, litina é indicios de césio, no viendo las del rubidio.

El precipitado, del que se ha tomado unos 100 gramos, se ha tratado con ácido clorhídrico, dando bastante efervescencia: en la disolucion obtenida, el sulfocianuro ha indicado poca sal férrica, el ferricianuro ha dado color azul, pero añadiéndole ácido nítrico primero, dá un color rojo de sangre con el sulfocianuro; lo que nos demuestra que el hierro está en su mayor parte en estado de sal ferrosa, por efecto del gas sulfhídrico, que obra como agente reductor.

El empleo de los demás reactivos nos ha comprobado nuevamente la existencia de mucha cal, bastante

magnesia, alúmina, fosfatos, sulfato cálcico, sílice y cloruros, no pudiendo encontrar ni el manganeso, ni el fluor, que suelen existir en algunas aguas minerales.

VI.—Resúmen de los cuerpos encontrados.

Haciendo el resúmen de todos los cuerpos cuya presencia, en mayor ó menor cantidad, ha sido demostrada, serán:

Bases.

Potasa.
Sosa.
Cal.
Magnesia.
Alúmina.
Oxido ferroso.
Oxido férrico.
Litina.

Compuestos de césio.
Amoniaco.

Acidos y cuerpos halógenos.

Acido sulfúrico.
— nítrico.
— carbónico.
— sulfhídrico.
— fosfórico.
— sulfuroso.
— hiposulfuroso.
— nítrico.
— silícico.

Cloro.
Bromo.

Cuerpos indiferentes.

Nitrógeno.
Oxígeno.
Materia orgánica.

VII.—Análisis cuantitativa.

1. *Densidad ó peso específico.*

Se ha determinado valiéndonos del frasco llamado de densidades, y apreciando la temperatura, obteniendo en dos operaciones los resultados siguientes:

1. ^a	}	Frasco con agua destilada, descontando la tara.	11°9055	
		Id. con agua mineral id.	12°0495	
		Dividiendo la segunda cantidad por la primera, resulta.		1 012095
2. ^a	}	Frasco con agua destilada, restando la tara.	11°0945	
		Id. con agua mineral id.	12°0520	
		Dividiendo la segunda cantidad por la primera.		1 012390
		<i>Suma.</i>	2°024485	
		La densidad media del agua será entonces 1/2	1°0122425	

2. *Determinacion de la totalidad de los principios fijos.*

Se ha determinado dos veces, tomando volúmenes conocidos de agua, que se han evaporado hasta sequedad en baño de maría y cápsula de platino de peso conocido, sometiéndola luego, con el residuo, á la temperatura de 150° en el baño de aire, hasta que no perdía de su peso, obteniendo los siguientes datos:

	Gramos.
1. ^a 99cc. han dejado un residuo de 15 ^{grm.} 5650, que representa para un litro.....	45'808
2. ^a 400cc. han dejado un residuo de 4'5866, que representa para un litro.....	45'866
<i>Suma</i>	34'674
1/2	15'837

Viendo, por lo tanto, que el término medio de estas dos operaciones es 15^{grm.} 837. Si comparamos este residuo con el obtenido de la evaporacion de los 230 litros, que era 4^{k.} 037, resultará para un litro 17^{grm.} 769, viendo que es mayor esta cantidad; lo cual depende de no poder filtrar tanta masa de agua, que siempre tiene cuerpos en suspension, como tambien de no haber desecado todo el residuo á los 150°, como se ha efectuado con el procedente de las pequeñas cantidades de agua tomada en el laboratorio.

Dejando en la balanza el resultado de una de las operaciones, y pesado de nuevo á las veinticuatro horas, se observó que habia aumentado de peso, lo que indica que existe cloruro cálcico, ó magnésico, ó los dos reunidos.

3. *Determinacion del ácido sulfúrico.*

Se ha determinado directamente, tomando volúmenes conocidos de agua, á la que se ha adicionado ácido

clorhídrico y cloruro bórico, sin necesidad de concentración alguna, teniendo en cuenta la gran cantidad que existe de este ácido según los ensayos cualitativos.

Los resultados han sido:

	Gramos.
1.ª 50cc. dieron 0 ^{grm.} 2665 de sulfato bórico, que contienen 0 ^{grm.} 094502 de ácido sulfúrico, ó sea para un litro.....	4'83004
2.ª 50cc. dieron 0'2682 de id., que contienen 0'092085 de id., ó sea para un litro.....	4'84170
Suma.....	3'67174
	1/2
	<u>4'83587</u>

De donde se deduce que un litro de agua contiene por término medio 1^{grm.}83587.

Habiendo expuesto en la parte cualitativa que el agua tenía sabor amargo, debido indudablemente á la presencia de sulfato magnésico, hemos tratado de determinar el ácido sulfúrico que existe formando sulfatos solubles combinados con la magnesia, potasa y sosa, á cuyo efecto hemos hervido y evaporado un litro de agua hasta 80^{cc.}, con el objeto de separar los carbonatos térreos, y con ellos precipitar el sulfato cálcico que de antemano sabíamos se encontraba en el líquido; filtrando después, lavando el precipitado y reuniendo las aguas de locion, hemos reducido el todo á 100^{cc.}, que hemos dividido en dos partes iguales, precipitando en

cada una el ácido sulfúrico por medio del cloruro bórico, en presencia del ácido clorhídrico, obteniendo después de la desecación y calcinación, para la

	<u>Gramos.</u>
1. ^a 50cc. han dado 0 ^{grm.} 1702 de sulfato bórico, que contiene 0 ^{grm.} 058437 de ácido sulfúrico, y será para un litro.....	4'16874
2. ^a 50cc. han dado 0'4680 de id., que contiene 0'057682 de id., y para un litro.....	4'15364
<i>Suma</i>	<u>2'32238</u>
1 2	<u>4'16119</u>

Resulta, pues, que el ácido sulfúrico que hay formando sulfatos solubles con la potasa, sosa y magnesia, será para un litro 1^{grm.}16119.

	<u>Gramos</u>
Si de la cantidad total de ácido sulfúrico.....	1'83690
restamos la que se encuentra con los álcalis y magnesia.....	4'16119
se tendrá el ácido sulfúrico combinado con la cal=	<u>0'67474</u>

4. Determinación del cloro.

Habiendo visto que el agua contenía mucho cloro, sólo hemos tomado pequeños volúmenes de líquido para su determinación, acidulando con ácido nítrico y

añadiendo nitrato argéntico para obtener cloruro argéntico, que ha sido lavado, desecado, y despues fundido y pesado.

Los datos que así se han recogido son:

	Gramos.
1.º 25cc. de agua han dado 0 ^{grm.} 7367 de cloruro de plata, que contiene 0 ^{grm.} 482249 de cloro, ó sea en un litro.....	7'2899
2.º 10cc. de id., han dado 0'2939 de id., que contiene 0'0727 de cloro, ó sea en un litro.....	7'2706
<i>Suma</i>	14'5605
	<hr/>
	1/2 7'28025
	<hr/>

De donde resulta por término medio 7^{gim.}28025 de cloro en un litro de agua.

5. *Ácido carbónico.*

Para conocer la totalidad de este ácido, tomamos en el manantial un volumen conocido de agua, que se puso con cloruro bórico amoniacal, obteniendo un abundante precipitado, formado por el sulfato y carbonato bórico, el que, recogido, bien lavado, desecado y pesado, nos ha servido para determinar el ácido carbónico, haciendo dos operaciones y obteniendo para este ácido correspondiente á un litro:

	Gramos.
1. ^a	0'791356
2. ^a	0'776886
<i>Suma</i>	1'568242
	1,2 0'784121

Siendo la totalidad media de ácido carbónico contenido en un litro 0^{grm.} 784121.

Conociendo de antemano que por la ebullicion se precipitan los carbonatos térreos y que en el liquido en que éstos se forman queda tambien ácido carbónico unido á los álcalis, hemos procedido primeramente á la determinacion del ácido carbónico que está unido á las tierras y óxido ferroso, tomando dos litros de agua, que se han sometido á una ebullicion prolongada, conservando el nivel del agua con adiccion de la destilada; se han recogido los carbonatos separados, algo de sulfato cálcico y sílice; se ha tratado este precipitado por ácido acético para disolver los carbonatos; se ha filtrado y tratado el líquido por carbonato sódico para obtener los carbonatos térreos regenerados, que lavados y desecados han dado un peso de 0^{grm.} 42909 para un litro.

Estos carbonatos se han empleado en seguida para hacer dos determinaciones de ácido carbónico, obteniendo el siguiente peso:

	Gramos.
1.ª.....	0'192814
2.ª.....	0'204422
<i>Suma</i>	<u>0'397236</u>
	1/2 <u>0'198618</u>

Resultando 0^{grm.} '198618 para la cantidad de ácido carbónico contenido en los carbonatos térreos de un litro de agua.

Para conocer el ácido carbónico combinado con los álcalis, hemos evaporado hasta sequedad un litro de agua, cuyo residuo pesado nos ha servido para determinar el ácido carbónico, y efectuando dos operaciones, se han obtenido los siguientes resultados:

	Gramos.
1.ª.....	0'316103
2.ª.....	0'354321
<i>Suma</i>	<u>0'670424</u>
	1/2 <u>0'335212</u>

El término medio del ácido carbónico contenido en el residuo de un litro es, según esto, 0^{grm.} '335212.

Como en esta cantidad está contenida la correspondiente á los carbonatos térreos ya conocida anterior-

mente, restándola conoceremos el ácido carbónico que está combinado con los álcalis. Así, pues:

	<u>Gramos.</u>
Acido carbónico que hay en el residuo de un litro de agua.....	0'335242
Id. con las tierras.....	0'198618
Id. con los álcalis, la resta ó diferencia..	<u>0'136594</u>

Resumiendo tenemos:

	<u>Gramos</u>
Acido carbónico total.....	0'784121
Id. combinando.....	0'335242
<i>Diferencia</i>	<u>0'448879</u>

Este es el ácido carbónico que disuelve los carbonatos térreos y ferroso en bicarbonatos.

6. *Determinacion de la sílice.*

En dos estados diferentes encontramos la sílice en esta agua, por lo que ha sido preciso hacer dos determinaciones. Para la sílice libre se han hervido por tres horas dos litros de agua, conservando siempre su nivel con adición de la destilada; así se han separado y sedimentado los carbonatos, la sílice y el sulfato cálcico. Se recogió el sedimento, lavó y añadió ácido

clorhídrico caliente para disolver los carbonatos y el yeso, quedando la sílice, que se lavó bien, y despues de seca y calcinada se pesó, y calculando por su peso el que corresponde á un litro de agua, resultó 0^{grm.}'128.

Para la determinacion de la sílice combinada, hemos tomado un litro de agua, que se ha evaporado en baño de maría hasta sequedad; despues se ha expuesto á una temperàtura de 200°; se ha añadido ácido clorhídrico al residuo y volvió á desecar y á someter á 200° para hacer bien insoluble la sílice; se añadió de nuevo un poco de ácido clorhídrico y agua, filtró y lavó la sílice,

	Granos.
que despues de seca y calcinada, dió. . .	0'029346
Restando luego de ésta la anteriormente encontrada.	0'012800
resta ó diferencia. . . .	<u>0'016546</u>

queda para la que está combinada con los álcalis la diferencia, ó sean 0^{grm.}'016546.

7. *Oxido ferroso.*

Habiendo puesto de manifiesto los óxidos ferroso y férrico en el agua cuando se habia evaporado, es de creer que el último se haya formado per la oxidacion.

del primero en presencia del aire, hallándose solo en este estado en el agua natural. A él debe seguramente la propiedad de que por la ebullicion, al separar los gases, tome esta agua un color verde oscuro muy manifiesto, motivado por la formacion de sulfuro ferroso. Teniendo en cuenta estas consideraciones, hemos procedido á la determinacion del óxido ferroso por el procedimiento de Fresenius, valiéndonos del permanganato potásico de valor conocido, y encontrando que un litro de agua contiene $0^{\text{grm.}} \cdot 002134$ de hierro, que tras formado en óxido ferroso, representa $0'002743$.

8. *Determinacion de la cal.*

Habiendo visto que existia cal en los carbonatos sedimentados, en el yeso y en el líquido en que están los álcalis despues de la separacion de los carbonatos térreos, hemos determinado primero la totalidad de ella, y despues las de los carbonatos y la del liquido alcalino. Al efecto, se han tomado volúmenes conocidos de agua, á los que se ha añadido cloruro amónico, amoniaco y oxalato amónico, y los precipitados de oxalatos cálcico obtenidos, despues de lavados y de calcinados, nos han dado el carbonato de cal, que nos ha servido para calcular la cantidad de esta base térrea. Hé aquí los resultados obtenidos:

	<u>Gramos.</u>
1. ^a 50cc. de agua han dado 0grm. 1112 de carbonato cálcico, que contiene 0'062272 de cal, ó sea en un litro de agua.....	1'25544
2. ^a 50cc. de la misma han dado 0'1086 de carbonato, que contiene 0'060817 de cal, ó sea en un litro de agua.....	1'21632
<i>Suma</i>	<u>2'46176</u>
1/2	<u>1'23088</u>

Resulta, pues, que un litro de agua contiene por término medio 1^{grm.} 23088 de cal.

Para determinar la cal que se encuentra al estado de carbonato, hemos empleado el precipitado obtenido por la ebullicion prolongada de dos litros, añadiendo agua destilada para evitar en lo posible la precipitacion del sulfato cálcico: despues se ha recogido y lavado el precipitado; se ha redissuelto en ácido clorhídrico y obtenido un volúmen de disolucion de 260^{cc.} De éste se han tomado dos partes, de 50^{cc.} cada una, y determinado en ellas la cal del mismo modo que se acaba de indicar, siendo los resultados obtenidos:

	<u>Gramos.</u>
1. ^a 50cc. han dado 0grm. 1184 de carbonato cálcico, que contiene 0grm. 06653 de cal, ó sean en un litro.	0'172978
2. ^a 50cc. han dado 0'1186 de id., que contiene 0'066416 de cal, ó sean en un litro.....	0'171480
<i>Suma</i>	<u>0'344458</u>
1/2	<u>0'172229</u>

Entonces la cantidad media de los carbonatos de un litro de agua es 0^{grm.} 172229.

Para determinar la cal que existe con los álcalis, nos hemos valido del líquido procedente de la separación de los carbonatos térreos. Este líquido se ha evaporado hasta sequedad, se ha tratado por agua, y filtrado para separar el sulfato cálcico, obteniendo un volumen conocido de líquido, del cual hemos tomado dos veces 50^{cc.}, haciendo un tratamiento análogo á los anteriores para precipitar la cal. Hé aquí los resultados obtenidos:

	Gramos.
1. ^a 50 ^{cc.} han dado 0 ^{grm.} 1609 de carbonato de cal, que contiene 0 ⁰⁹⁰¹⁰⁴ de cal, ó sean para un litro de agua.....	0 ⁵⁸⁵⁶⁷⁶
2. ^a 50 ^{cc.} han dado 0 ¹⁶²⁸ de carbonato, que contiene 0 ⁰⁹⁰²⁷² de cal, ó sean para un litro de agua.	0 ⁵⁸⁶⁷⁶⁸
<i>Suma</i>	1 ¹⁷²⁴⁴⁴
1-2	<u>0⁵⁸⁶²²²</u>

De consiguiente, la cantidad media de cal contenida en el líquido donde se encuentran los álcalis y referida á un litro de agua, es 0^{grm.} 586222.

Para saber la cal que existe combinada con el ácido sulfúrico, basta restar de la cal total la que está unida al ácido carbónico y la que se encuentra con los álcalis. Entonces

	Gramos.
1.º Cal total.....	1'230880
2.º Cal de los carbonatos.....	0'172229
3.º Id. que se encuentra con los álcalis..	0'586222
<i>Suma</i>	<u>0'758451</u>
<i>Diferencia</i>	<u>0'472429</u>

Resumiendo todo lo que se refiere á la cal, tenemos:

	Gramos.
Cal de los carbonatos.....	0'172229
Id. que existe con los álcalis.....	0'586222
Id. del yeso.....	0'472429
<i>Suma</i>	<u>1'230880</u>

9. Determinacion de la magnesia.

Se ha determinado primero la totalidad de la magnesia valiéndonos de los líquidos procedentes de tomar 50^{cc.} para la determinacion de la cal y de lavar el oxalato cálcico precipitado; reunidos estos líquidos á las aguas de locion y concentrados, se les añadió amoníaco y fosfato amónico, obteniéndose precipitados, que lavados y calcinados, han dado el pirofosfato magnésico. Hé aquí los resultados obtenidos:

Gramos.

1. ^a 50cc. han dado 0 ^{grm.} '0578 de pirofosfato, que contienen 0 ^{grm.} '02082 de magnesia, ó sea para un litro de agua.....	0'4164
2. ^a 50cc. han dado 0 ^{grm.} '0556 de id., que contienen 0'020408 de magnesia, ó sea para un litro de agua.....	0'40216
<i>Suma</i>	0'81856
1/2	<u>0'40928</u>

Resulta, pues, para término medio de la totalidad de la magnesia 0^{grm.}'40928 por litro.

Del mismo modo se ha determinado la magnesia que acompaña á los carbonatos. Los líquidos procedentes de separar el oxalato cálcico en la determinacion de la cal que estaba con los carbonatos, se han reunido con las aguas de locion, se han concentrado, se les añadió luego amoniaco y fosfato amónico, obteniendo, por fin, los datos siguientes:

Gramos.

1. ^o 55cc. han dado 0 ^{grm.} '0078 de pirofosfato, que contiene 0 ^{grm.} '002811 de magnesia, ó sea para un litro de agua.....	0'05622
2. ^o 50cc. han dado 0'0077 de id., que contiene 0'002775 de magnesia, ó sea para un litro de agua....	0'05550
<i>Suma</i>	0'11172
1.2	<u>0'05586</u>

La magnesia que por término medio está contenida en un litro de agua en estado de bicarbonato, será entonces 0^{grm.} '05586.

Siguiendo la misma marcha, se ha determinado la magnesia que estaba con los álcalis, valiéndonos de los líquidos de que se había separado la cal que estaba con dichos álcalis; se les reunieron las aguas de locion del oxalato de cal respectivo, se concentraron y se precipitó la magnesia, como queda dicho, de los respectivos líquidos concentrados, obteniéndose cantidades de pirofosfato magnésico que representan:

	Gramos.
1.ª 50cc. han dado 0 ^{grm.} '0544 de pirofosfato, que contienen 0'048522 de magnesia, ó sea para un litro de agua.....	0'37044
2.ª 50cc. han dado 0'0467 de id., que contiene 0'046828 de id., ó sea para un litro de agua.....	0'33656
<i>Suma</i>	<u>0'70700</u>
1/2	<u>0'3535</u>

De donde resulta que la magnesia que hay con los álcalis, es 0^{grm.} '3535 para un litro de agua.

Resumiendo ahora lo que se refiere á la magnesia, tenemos:

	Gramos.
Magnesia que existe en los carbonatos térreos.....	0'05596
Id. id. con los álcalis.....	<u>0'35350</u>
<i>Suma</i>	<u>0'40946</u>

Cantidad que difiere poco de 0^{grm.} '40928^a, que es la totalidad de la magnesia que directamente se encontró en un litro de agua.

10. *Determinacion del amoniaco.*

Habiendo hecho un ensayo previo para su reconocimiento, y comprobado su existencia, hemos tomado dos litros de agua, que se han sometido á la destilacion, recogiendo 360^{cc.} Estos se destilaron otra vez, para recoger solo 90^{cc.} de líquido, que tenia ligera reaccion alcalina, debida al carbonato amónico que existia en los dos litros sobre que se trabajaba. Se aciduló este líquido con ácido clorhídrico y se le añadió cloruro platínico, evaporando despues al baño de maria hasta sequedad. El residuo fué tratado con alcohol etéreo, recogiendo el precipitado obtenido en un filtro, donde se lavó, desecó y luego se calcinó, dando un peso de 0^{grm.} '0144 de platino, que representa 0^{grm.} '001963 de amoniaco, ó sean 0^{grm.} '0009815 para un litro, que corresponden á 0^{grm.} '0015011 de óxido amónico, que se halla en estado de carbonato.

Habiendo demostrado la presencia del ácido nítrico, es natural que se encuentre combinado con el amoniaco, no pudiendo, por lo tanto, haber pasado el nitrato amónico durante la destilacion anterior; por lo que deberá quedar en el residuo del agua, de que se destilaron los 360^{cc.} Para obtener el amoniaco que pueda es-

tar en este estado, hemos añadido carbonato sódico bien calcinado hasta tener el líquido bastante alcalino, y destilado como antes, recogiendo 270^{cc.}, en que estaba todo el amoniaco del nitrato en estado de carbonato formado por la doble descomposicion; hemos destilado segunda vez los 270^{cc.} y recogido 70^{cc.} con reaccion algo alcalina, con los cuales se ha hecho un tratamiento análogo al anterior, obteniendo

0^{gram.}·0074 de platino, que representan 0^{gram.}·001274 de amoniaco, ó sean para un litro de agua 0^{gram.}·000637 de amoniaco, ó bien 0^{gram.}·000974 de óxido de amónio, que estaba combinado con el ácido nítrico.

Segun esto, tenemos:

	<u>Gramos.</u>	<u>Gramos.</u>	
1.º Amoniaco al estado de carbonato.....	0'0009815	=0'0015011	de óxido de amónio.
2.º Id. al de nitrato..	0'0006370	=0'0009740	de id.
Amoniaco total..	<u>0'0016185</u>	<u>=0'0024751</u>	de óxido de amónio.

11. Determinacion de la potasa.

Habiendo puesto de manifiesto esta base en la marcha cualitativa, la hemos determinado tomando dos veces distintas 250^{cc.} de agua, que se han evaporado hasta 1/10 de su volúmen, obteniendo un precipitado que se ha recogido en un filtro y lavado, reuniendo las aguas de locion con el líquido anterior; luego le hemos

añadido un exceso de barita cáustica, y hervido de manera que tenia una fuerte reaccion alcalina, obteniéndose un abundante precipitado, que se recogió y lavó, y un líquido alcalino. Reunido éste con las aguas de locion, se trató con un exceso de carbonato amónico, para precipitar la barita que habia reemplazado á la cal y magnesia; se filtró y lavó el precipitado; se reunieron las aguas de locion al líquido, se evaporó todo hasta sequedad, se calcinó despues para desalojar las sales amoniacaes, y el residuo se disolvió en agua, filtró, evaporó nuevamente y calcinó, teniendo que efectuar estas operaciones hasta que el residuo resultante de la calcinacion daba un líquido transparente al disolverlo en agua. Entonces se aciduló el líquido con ácido clorhídrico, añadió un exceso de cloruro platínico, evaporó al baño de maría hasta sequedad, se trató el residuo por alcohol etéreo, se recibió todo sobre un filtro, y viendo que no se disolvia la gran cantidad de cloruro sódico, lavamos con 50^{cc.} de disolucion saturada de cloroplatinato potásico, cuyo contenido en esta sal conociamos por un ensayo prévio. Haciendo pasar este líquido repetidas veces por el filtro, se consiguió disolver por completo el cloruro sódico y aislar el cloroplatinato potásico formado, el que se continuó lavando con alcohol etéreo, desecando despues el filtro y precipitado á + 100°, hasta que no perdió de su peso. Conociendo de antemano el del filtro, lo restamos del peso que tenia junto con el precipitado, y la diferencia nos

dió el peso del cloroplatinato de potasa, por cuya composición calculamos la cantidad de potasa, que luego referimos á un litro de agua.

Los resultados finales obtenidos son:

	Gramos.
1. ^a	0'01406
2. ^a	0'04216
<i>Suma</i>	0'02622
1,2	<u>0'04344</u>

El término medio será entonces 0^{grm.}01311 de potasa, ó sean 0^{grm.}01089 de potasio por litro de agua.

12. *Determinacion de la sosa.*

La sosa se determina siempre directamente obteniendo el cloruro sódico. Para esto se empleó el liquido procedente de separar la potasa, destilándolo al baño de maría para separar el alcohol y éter; se evaporó el residuo hasta sequedad en cápsula de platino; se le añadió un poco de ácido oxálico puro, para descomponer más pronto el cloruro platínico empleado en exceso, así como el cloroplatinato sódico formado y el de potasio contenido en la disolucion con que se habia lavado, y cuya cantidad nos era conocida; el residuo seco se calcinó, y despues de frio se le añadió agua destilada para separar por filtracion el platino, que se

lavó, y el líquido reunido á las aguas de locion fué evaporado de nuevo, calcinado el residuo, repitiendo esto seis veces hasta tener uno completamente blanco, y que no se enturbiaba por la adición de agua. Entonces se le añadió ácido clorhídrico para convertir los carbonatos en cloruros, se evaporó hasta sequedad y calcinó el residuo hasta el rojo, pesando despues los cloruros obtenidos. Conociendo, como sabemos, el cloruro potásico que nos han suministrado los 50^{cc.} de disolución de cloroplatinato potásico empleado en lavar, es fácil, restándolo del peso total, conocer el del cloruro sódico obtenido de los 250^{cc.} del agua empleada, y haciendo los cálculos correspondientes, resulta para un litro:

	Gramos.		Gramos.
1.	4'680500	de sódio, ó bien	6'338834
2.	4'602967	id. id.	6'263999
<i>Suma</i>	<u>9'283467</u>	de sódio, que equivalen á	<u>12'542833</u>
1'2	<u>4'6417335</u>	de sódio igual á	<u>6'2714665</u>

Entonces tenemos como término medio 4'6417335 de sódio, ó sean 6'2714665 de sosa para un litro de agua.

13. *Determinacion del azufre.*

Hemos visto que existia entre los gases contenidos en el agua el ácido sulfhídrico. No obstante haberle

determinado volumétricamente, hemos llenado con ella cuatro frascos de un litro de cabida próximamente, en que se habia puesto un volúmen conocido de disolucion clorhídrica de ácido arsenioso, para formar sulfuro de arsénico, ó sea sulfido arsenioso; éste se ha recogido en dos filtros de peso conocido, poniendo en cada uno el contenido de dos frascos; se lavó bien, secó y pesó. Los resultados obtenidos son:

	Gramos.
1.º 1956cc. de agua dieron 0 ^{grm.} 239 de sulfido arsenioso, que contienen 0 ^{grm.} 40106 de azufre, y en un litro.....	0'054049
2.º 2465cc. de id., dieron 0 ^{grm.} 2845 de id. que contienen 0'44402 de azufre, y en un litro.....	0'051279
Suma.....	0'105319
	1,2 0'0526595

Resultando para un litro de agua 0^{grm.}05254 de azufre.

Los demás cuerpos que hemos reconocido, no se han determinado cuantitativamente, por encontrarse en pequeña cantidad. Lo mismo sucede con el ácido hiposulfuroso, que solo existe en el agua despues de su exposicion al aire, como queda demostrado anteriormente.

De todo lo que precede, resulta que las cantidades

en que se encuentran los cuerpos determinados para un litro de agua, son:

ÁCIDOS, CUERPOS HALÓGENOS Y AZUFRE.

1.º	Acido sulfúrico total.....	4'83587
2.º	Cloro.....	7'28025
3.º	Acido carbónico.....	0'784424
4.º	Sílice.....	0'029346
5.º	Acido nítrico, combinado con el amoniaco.	0'002022
6.º	Azufre combinado con los metales alcalinos.	0'032540

Fijándonos ahora en las combinaciones en que entran algunos de estos cuerpos, tenemos:

		Gramos.
Acido sulfúrico ..	{ Combinado con la cal.....	0'67474
	{ Id. con los álcalis y la magnesia.	4'46119
Acido carbónico..	{ Combinado con las tierras.....	0'198648
	{ Idem con los álcalis.....	0'136594
	{ Libre.....	0'448909
Acido silícico....	{ Libre.....	0'012800
	{ Combinado.....	0'046546

BASES.

1.º	Cal total de un litro.....	4'23088
2.º	Magnesia total.....	0'40928
3.º	Oxido de amónio.....	0'0024751
4.º	Potasa.....	0'043110
5.º	Sosa.....	6'274466
6.º	Oxido ferroso.....	0'002743

Algunas de estas bases se distribuyen de la manera siguiente:

	Gramos.	
4 grm. 23088 de cal.	Combinada con el ácido carbónico.	0'472229
	Procedente del líquido de los álcalis.	0'586222
	Combinada con el ácido sulfúrico.	0'472429
0 grm. 40928 de magnesia.	Combinada con el ácido carbónico.	0'05596
	Procedente del líquido de los álcalis.	0'35350
0 grm. 0024751 de óxido de amoníaco.	Combinado con el ácido carbónico.	0'0015041
	Id. con el ácido nítrico.	0'0009740

VIII.—Cálculo de los análisis.

1. Sulfato potásico.

Siendo la potasa el óxido más electropositivo, se combina de preferencia con el ácido más electronegativo, y como hemos visto que en los líquidos en que estaban los álcalis había ácido sulfúrico, parte del mismo deberá combinarse con la potasa y formar:

	Gramos.	
	0'01344	de potasa
necesitan de ácido sulfúrico.	0'04444	
que darán.	<u>0'02422</u>	de sulfato potásico.

2. *Carbonato sódico.*

Estando ya toda la potasa al estado de sulfato, y habiendo visto que en los líquidos de los álcalis había ácido carbónico, deberá estar combinado con la sosa correspondiente, y tendremos que

	Gramos.	
	0'435325	de ácido carbónico se unirán á
	0'490685	de sosa
para dar...	<u>0'326910</u>	de carbonato sódico.

3. *Silicato sódico.*

Hemos visto que había sílice combinada en el líquido en que se encontraban los álcalis, y se ha determinado su peso como queda dicho, la cual deberá estar combinada con el correspondiente peso de sosa, y tendremos:

	Gramos.	
	0'016546	de ácido silícico y
	0'013680	de sosa
darán.....	<u>0'030226</u>	de silicato sódico.

4. *Sulfuro sódico.*

Siguiendo el procedimiento sulfhidrométrico, hemos determinado los centímetros cúbicos de gas sulfhi-

drico que existen en un litro de agua, como veremos al exponer el estudio de los gases, y como desde luego el nitroprusiato sódico acusaba la presencia de sulfuros alcalinos, hemos evaporado un volúmen conocido de agua para desalojar por la ebullicion el hidrógeno sulfurado, y despues hemos visto los grados sulfhidrométricos necesarios para la aparicion del color azul, lo cual repetido en el manantial diferentes veces, ha dado como término medio 5°2 del sulfhidrómetro, que representan el azufre combinado con el sódio, siendo por lo tanto,

	Gramos.	
	0'006621	de azufre y
	0'007517	de sódio
darán.	<u>0'044138</u>	de sulfuro sódico.

5. *Carbonato cálcico.*

Hemos visto, al determinar la cal de los carbonatos, el peso que de esta base existia, la que se combinará con el correspondiente ácido carbónico para formar carbonato de cal. Siendo:

	Gramos.	
	0'172229	el óxido cálcico, con
	0'135322	de ácido carbónico
darán	<u>0'307551</u>	de carbonato cálcico.

Estando esta sal disuelta á favor del ácido carbónico, formando bicarbonato, debemos calcular la cantidad correspondiente de este ácido, siendo, por lo tanto:

	<u>Gramos.</u>	
	0'172229	óxido cálcico con
	0'270644	ácido carbónico
darán.	<u>0'442873</u>	de bicarbonato cálcico.

6. *Sulfato cálcico.*

De la misma manera se ha visto la cal que está combinada con el ácido sulfúrico, formando sulfato cálcico, que resulta de:

	<u>Gramos.</u>	
	0'472429	óxido cálcico,
	0'674889	ácido sulfúrico
	<u>1'147318</u>	sulfato cálcico

7. *Cloruro cálcico.*

Habiendo visto la cal que existía en el líquido en que estaban los álcalis, no puede estar ya en otro estado que en el de cloruro, y calculando por los 0^{grm.} 586222 de cal el calcio correspondiente, resultará:

	<u>Gramos.</u>	
	0'418730	de calcio,
	0'743245	de cloro,
	<u>1'161975</u>	cloruro cálcico.

3. *Carbonato magnésico.*

Conociendo la magnesia contenida en los carbonatos, es fácil conocer el ácido carbónico que necesita para formar esta sal. Así tendremos que

	Granos.	
	0'05396	de óxido magnésico y
	0'061356	de ácido carbónico
darán	0'447516	de carbonato magnésico.

Pero, hallándose esta sal en estado soluble á expensas del ácido carbónico, formando bicarbonato, habrá de esta sal

	Granos.	
	0'053960	de óxido magnésico y
	0'423142	de ácido carbónico
darán.	0'479072	de bicarbonato magnésico.

4. *Sulfato magnésico.*

El sabor amargo que se nota en estas aguas, y los diminutos cristales que se observan en el sedimento formado por la ebullicion y una fuerte concentracion, demuestran que existe esta sal en el agua, y por tanto podremos calcular su cantidad por la magnesia encontrada en el líquido en que están los álcalis. Entonces:

	<u>Gramos.</u>	
	4'3535	de óxido magnésico y
	0'7070	de ácido sulfúrico
darán.....	<u>4'0605</u>	de sulfato magnésico.

10. Cloruro sódico.

Fácil nos es conocer la cantidad que existirá de este cuerpo, sin más que recordar que de la totalidad del cloro encontrado hemos separado una parte para formar el cloruro cálcico, y que el cloro restante estará combinado con el sódio. Según esto:

	<u>Gramos.</u>
Cloro total de un litro.....	7'280250
Id. combinado con el cálcico....	0'743245
Id. combinado con el sódio.....	<u>6'537005</u>

Recordando ahora la composición del cloruro de sódio y la diferencia de la resta anterior, tenemos:

	<u>Gramos.</u>	
	6'537005	de cloro y
	4'236200	de sodio
darán.....	<u>10'773205</u>	de cloruro sódico.

11. Sulfato sódico.

Se puede saber la cantidad de esta sal, teniendo en cuenta la totalidad de la sosa encontrada y la que entra en las demás combinaciones. Así tendremos:

	<u>Gramos.</u>
Oxido de sódio contenido en un litro.....	6'274466
Id. combinado con el ácido carbónico..	0'190683
Id. con el ácido silícico.....	0'436800
Id., ó sea su sódio combinado con el cloro.	5'709664
Id. con el azufre.....	<u>0'010434</u>
<i>Suma</i>	<u>6'047277</u>
<i>Diferencia</i>	<u><u>0'224189</u></u>

Esta diferencia de 0^{grm} '224189 es la sosa ú óxido de sódio que se halla en estado de sulfato. Calculando por dicha cantidad y por la composicion de esta sal, tendremos:

	<u>Gramos.</u>	
	0'224189	de óxido sódico y
	<u>0'289276</u>	de ácido sulfúrico
darán	<u><u>0'513465</u></u>	de sulfato sódico.

12. Carbonato ferroso.

Hemos determinado el hierro contenido en un litro de agua, y por él se ha calculado el óxido ferroso que estará combinado con el ácido carbónico para formar carbonato. Por la composicion de éste y la cantidad de dicho óxido, se ha calculado la de la sal que nos ocupa. Así, pues:

	<u>Gramos.</u>	
	0'002743	de óxido ferroso y
	<u>0'004676</u>	de ácido carbónico
darán.....	<u><u>0'004449</u></u>	de carbonato ferroso.

Pero, como á la manera que los carbonatos térreos se encuentra esta sal disuelta á expensas del ácido carbónico, formando bicarbonato, se tendrá que

	<u>Gramos.</u>	
	0'002743	de óxido ferroso y
	0'008838	de ácido carbónico
	<hr/>	
darán.....	0'011581	de bicarbonato ferroso.

13. *Carbonato amónico.*

Hemos visto que el amoniaco que estaba combinado con el ácido carbónico, era 0 ^{gramos}.0009815. Calculando el óxido de amonio correspondiente á este amoniaco, resultará para la cantidad del carbonato amónico:

	<u>Gramos.</u>	
	0'004500	de óxido de amónio y
	0'001269	de ácido carbónico
	<hr/>	
darán.....	0'002769	de carbonato-amónico.

14. *Nitrato amónico.*

Del mismo modo conoceremos el amoniaco que se encuentra en estado de nitrato, que es 0'000637, que, convertido en óxido de amónio y despues en nitrato, dará :

	<u>Gramos.</u>	
	0'000974	de óxido de amonio y
	0'002022	de ácido nítrico
darán.	<u>0'002996</u>	de nitrato amónico.

15. Silice.

La silice libre ó disuelta á expensas del ácido carbónico, y separada con los carbonatos térreos, hemos visto que era para un litro 0^{grm.}0128.

De todo lo expuesto resulta que se puede representar la composicion del agua respecto á las partes fijas, y en un litro, de la manera siguiente:

Cuerpos ponderables.

	<u>Gramos.</u>
Carbonato sódico.	0'326010
— amónico.	0'002769
— magnésico.	0'447516
— ferroso.	0'004417
— cálcico.	0'307554
Cloruro sódico.	40'773205
— cálcico.	1'161975
Sulfato potásico.	0'024220
— sódico.	0'513465
— cálcico.	4'447318
— magnésico.	4'060500
Nitrato amónico.	0'002996
Sulfuro sódico.	0'014138
Sulfato sódico.	0'030226
Silice.	<u>0'042800</u>
	15'499106

Cuerpos no ponderables.

Bromo.....	}	0'337894
Alúmina.....		
Litina.....		
Césio.....		
Acido fosfórico.....		
Acido nitroso.....		
Materia orgánica.....		
<i>Total</i>		<u>15'837000</u>

• Representando esta misma composición en un litro de agua por el orden de las mayores cantidades con que en ella se encuentran los cuerpos fijos determinados, tendremos:

Cuerpos que existen en un litro de agua segun su mayor cantidad.

	Gramos.
Cloruro sódico.....	10'773205
— cálcico.....	1'161975
Sulfato cálcico.....	1'147318
— magnésico.....	1'060500
— sódico.....	0'513465
Carbonato sódico.....	0'326010
— cálcico.....	0'307551
— magnésico.....	0'117516
Silicato sódico.....	0'030226
Sulfato potásico.....	0'024220
Sulfuro sódico.....	0'014138
Sílice.....	0'012800
Carbonato ferroso.....	0'004417
Nitrato amónico.....	0'002996
Carbonato amónico.....	0'002769
<i>Suma</i>	<u>15'499106</u>

Deduciendo ahora por la composición de un litro de agua la de una libra de 16 onzas, ó sean 460 gramos, y concretándonos á los principios fijos determinados, tendremos:

Cuerpos fijos contenidos en una libra de agua.

	Gramos.	Gramos.
Cloruro sódico.....	4'956737	99'285
— cálcico.....	0'534508	10'706
Sulfato cálcico.....	0'525766	10'431
— magnésico.....	0'487830	9'771
— sódico.....	0'236193	4'731
Carbonato sódico.....	0'449964	3'004
— cálcico.....	0'144473	2'833
— magnésico....	0'054057	1'083
Silicato sódico.....	0'043904	0'278
Sulfato potásico.....	0'044444	0'223
Sulfuro sódico.....	0'006503	0'130
Sílice.....	0'005888	0'118
Carbonato ferroso.....	0'002034	0'040
Nitrato amónico.....	0'004378	0'027
Carbonato amónico.....	0'004274	0'025
<i>Suma..</i>	7'128647	142'685

IX.—Estudio de los gases.

1. Gas sulfhídrico.

Esta agua, como se ha dicho, tiene olor fuerte á gas sulfhídrico, ó sea á huevos podridos, desprende burbujas de dicho gas, y se vuelve opalina por la acción del

aire, abandonando azufre libre. En vista de esto, hemos hecho diferentes ensayos sulfhidrométricos, empleando los reactivos necesarios, preparados con la mayor escrupulosidad. Para cada uno de ellos hemos tomado 1/4 de litro de agua, habiéndose consumido, hasta la aparición de un ligero color azul algo estable, los volúmenes que á continuacion se indican de disolucion de yodo, correspondientes á los grados sulfhidrométricos que tambien se expresan:

1. ^a botella.	}	1.º 123	divisiones del sulfhidrómetro.	42 '3
		2.º 120	id.....	42'3
		3.º 119	id.....	41'9
2. ^a botella.	}	1.º 124	id.....	42'1
		2.º 119	id.....	41'9
		3.º 118	id.....	41'8
3. ^a botella.	}	1.º 123	id.....	42'3
		2.º 121½	id.....	42'15
		3.º 120	id.....	42'0
4. ^a botella.	}	1.º 122	id.....	42'2
		2.º 120	id.....	42'0
		3.º 119	id.....	41 '9
				<hr/>
				444'85
				<hr/>
				4/12 42'70
				<hr/>

Si multiplicamos esta cantidad por cuatro, tendremos 48'28, que corresponden á un litro de agua.

Como se observa, hay diferencias en los resultados

obtenidos en los tres ensayos hechos con cada botella, disminuyendo el consumo de la disolución de yodo desde el 1.º al 3.º por la entrada del aire y la pérdida de parte del gas.

También se ha visto que el nitroprusiato sódico daba color azulado con el agua natural; lo que indica que hay sulfuros alcalinos. Para conocer su cantidad, hemos tomado repetidas veces 1/4 de litro de agua, que se ha hecho hervir un poco para desalojar todo el gas sulfhídrico, y haciendo nuevos ensayos sulfhidrométricos con el agua hervida, se ha visto que se consumían por término medio para un litro 5°'2. Entonces, restando estos grados de los que dá el agua natural, que hemos visto eran por término medio 48°'28, resultan para el hidrógeno sulfurado libre 43°'08, que representan 0^{grm.}'05577 de azufre, ó sean 39^{cc.}'66 de gas sulfhídrico por litro de agua.

	Gramos.
Si calculamos el ácido sulfhídrico por el azufre que hemos determinado, y hemos visto era.	0'0526595
y restamos el que está combinado con el sódio.	0'0066210
quedan de azufre para combinarle con el hidrógeno.	0'0460385

Entonces:

	0'0460385	de azufre y
	0'0028774	de hidrógeno
darán	<u>0'0489459</u>	de hidrógeno sulfurado en peso.

Para convertir ahora este peso en volúmen, debemos recordar que un litro de este gas, ó sean 1000^{cc.}, pesa 1^{gram.} 5194, y calculando por este peso y el anterior, resultan 32^{cc.} de gas ácido sulfhídrico ó de hidrógeno sulfurado por litro de agua.

Los resultados que se acaban de consignar, referentes al hidrógeno sulfurado ó gas sulfhídrico contenido en estas aguas, determinado por dos medios distintos, no están seguramente conformes del todo; más recordando que la sulfhidrometría es tan sólo un medio auxiliar de la análisis propiamente dicha, fundada en el caso presente para el azufre en la determinacion del peso del sulfido arsenioso; viendo la concordancia poco ménos que absoluta del peso de este sulfido en las dos determinaciones que del mismo se han hecho; siendo la determinacion de la totalidad del azufre por el método empleado la más recomendada y segura, y libre por lo mismo de todo error conocido; presentando, por el contrario, las determinaciones sulfhidrométricas hechas con el agua de la misma botella, diferencias notables, como queda demostrado; pudiendo existir todavía otras causas más graves de error, relativas á la exacta preparacion de la disolucion alcohólica del yodo puro.

á la fácil descomposicion de la misma por la accion del tiempo, y á la cantidad de yodo contenida, que no puede ménos de variar en ella por la gran volatilidad de su disolvente: por todas estas razones creemos más dignos de aprecio los resultados últimos, deducidos del peso del sulfido arsenioso, que los primeros, basados en las determinaciones sulfhidrométricas.

De todos modos, se han hecho diferentes ensayos sulfhidrométricos con el agua calentada en la caldera para el servicio del Establecimiento balneario, con la misma al llegar á las bañeras, y con la que ha sido elevada con la bomba del manantial: hé aquí los resultados:

La primera, ó sea el agua calentada en la caldera, marca por término medio $29^{\circ}2$, ó sean $25^{\text{cc.}}53$, habiendo perdido por la calefaccion $6^{\text{cc.}}79$ por litro.

Trabajando del mismo modo con el agua que se vierte en las bañeras á $+ 24^{\circ}$, hemos obtenido por término medio $32^{\circ}8$, ó sean $28^{\text{cc.}}67$ de gas sulfhídrico por litro.

El agua elevada por la bomba marca por término medio 48° . Deducido el azufre del sulfuro de sódio, el que queda combinado con el hidrógeno da $32^{\text{cc.}}$ de gas sulfhídrico por un litro de agua.

De todo lo cual resulta:

				Centímetros cúbicos.	
que un litro de agua del depósito tiene				32'40	gas sulfhídrico.
que id. id. de la fuente tiene				32'00	id.
que id. id. de los baños tiene				28'67	id.
que id. id. de la caldera tiene				25'55	id.

Repetidos en Madrid los ensayos sulfhidrométricos con esta agua, despues de quince dias de estar envasada, sólo acusaba 16^{cc.} de gas sulfhídrico por litro; al mes de envase apenas daba ó acusaba indicios del mismo.

Estudio de la totalidad de los gases.

Llenóse con esta agua un matraz de 700^{cc.} en el mismo depósito, y se sometió á una ebullicion prolongada en un aparato conveniente, á fin de recoger los gases que se desprendieron; su cantidad, hechas las correcciones de presion y temperatura, fué de 37^{cc.} '5. Expuesta esta mezcla á la accion de una esfera de papel prensado sujeta al extremo de un alambre de platino é impregnada de una disolucion de acetato de plomo néutro hasta que no hubo cambio de volúmen. se vió que éste disminuyó 25^{cc.} '2: eran estos volúmenes de *gas sulfhídrico*. Sometido el residuo á la accion de la potasa, como antes, hubo una disminucion de 0^{cc.} '8, debida al *ácido carbónico absorbido*. Actuando luego el fósforo sobre la mezcla restante, disminuyó su volú-

men 1^{cc.}7, que era de *oxígeno*; quedando un residuo de 9^{cc.}8, que era *nitrógeno*. Calculando por estos gases, obtenidos de 700^{cc.} de agua, los que hay en 1000^{cc.}, ó sea en un litro, resultan:

Centímetros cúbicos.	
36'04	de gas sulfhídrico,
4'14	de oxígeno,
2'43	de ácido carbónico,
43'99	de nitrógeno,
<hr/>	
53'60	de mezcla.

Recogiéronse también en el mismo manantial, del modo que se acaba de indicar, los gases contenidos en 1350^{cc.} de agua, que se guardaron convenientemente y analizaron en Madrid. Los resultados obtenidos, referidos á un litro de agua, han sido:

Centímetros cúbicos.	
49'195	de gas sulfhídrico,
7'860	de oxígeno,
47'537	de nitrógeno.
<hr/>	
Total . . .	44'592 de mezcla.

No obstante haberse recibido la mezcla gaseosa en una disolución saturada de sal común por medio de la ebullición para desalojar todo el aire, y ser parte de la propia disolución un poco de líquido que quedaba en

el frasco que la contenia, vemos que desapareció por completo el ácido carbónico, y en bastante cantidad el sulfhídrico; todo lo cual prueba una vez más que el estudio de los gases debe hacerse constantemente al pie del manantial.

Esta misma consecuencia se saca del estudio de los mismos gases obtenidos en Madrid con el agua al día siguiente de haber llegado, puesto que para un litro resultaron:

	Centímetros cúbicos.	
	30'966	de ácido sulfhídrico,
	4'208	de ácido carbónico,
	2'534	de oxígeno,
	43'859	de nitrógeno,
<i>Total . . .</i>	<u>48'564</u>	de gases en un litro de agua.

X.—Análisis de las concreciones.

En las paredes del depósito, que es de piedra caliza, se observan concreciones ó incrustaciones agrisadas, de aspecto térreo, deleznable, ligeras y muy porosas. Analizadas cualitativamente, han resultado estar compuestas de ácidos sulfúrico, carbónico y silíceo, de cloro, cal, magnesia, óxidos ferroso y férrico, sosa y algo de azufre libre. Su composición será, por lo mismo, una mezcla de sulfato y carbonato cálcico, carbonatos magnésico y ferroso, cloruro sódico, sílice y azufre interpuesto.

CONCLUSIÓN.

De todo lo que antecede se deduce que, por la cantidad de gas sulfhidrico que contienen, estas aguas son de las llamadas *sulfurosas*; por las sales, pertenecen á las *salinas*; por la presencia en ellas de los bicarbonatos y de los sulfuros alcalinos, son *alcalinas*. Por lo tanto, las aguas de Zaldivar pueden denominarse *aguas sulfuro-salino-alcalinas*.

Madrid, 31 de Marzo de 1870.

MANUEL SAENZ DIEZ.

De lo expuesto debe deducirse las infinitas aplicaciones que las aguas de Zaldívar han de tener en gran número de dolencias, con preferencia á otras, y los resultados más ventajosos que de su uso deben esperar los pacientes. Así lo vemos comprobado todos los años en muchos bañistas concurrentes á nuestro Establecimiento, que despues de haber acudido infructuosamente por muchos años, en busca de alivio, á varios de los no pocos Establecimientos balnearios que hay en España, no lo han conseguido hasta que han hecho uso de las incomparables aguas de Zaldívar, sólo comparables á si mismas.

Creemos, por hoy, que esto ha de bastar para que el público pueda formar una idea acerca de nuestro Establecimiento, siquiera sea incompleta. Y para que los señores Médicos, á quienes invitamos para que nos honren con sus visitas, puedan formar juicio aproximado de las virtudes medicinales de estas aguas, muy raras en su clase en nuestra Península y aun en Europa.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be clearly documented and supported by appropriate evidence. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

Furthermore, it is crucial to establish a consistent methodology for data collection and analysis. This includes defining the scope of the study, identifying the variables being measured, and selecting appropriate statistical tools. Consistency in methodology is essential for the reliability and validity of the results.

The document also highlights the need for regular communication and collaboration among team members. Sharing progress, challenges, and findings helps to identify potential issues early on and ensures that everyone is working towards the same goals. Regular meetings and reports can facilitate this process and keep the project on track.

In conclusion, the document provides a comprehensive overview of the research process, from initial planning to final reporting. It stresses the importance of thoroughness, accuracy, and collaboration throughout every stage. By following these guidelines, researchers can ensure that their work is of high quality and contributes meaningfully to the field.