

ANÁLISIS ESPECTRAL DE LAS AGUAS  
MINERO - MEDICINALES

¿Tiene importancia clínica?

.....

TESIS DEL DOCTORADO

POR

JULIO VINUESA Y HERNANDO

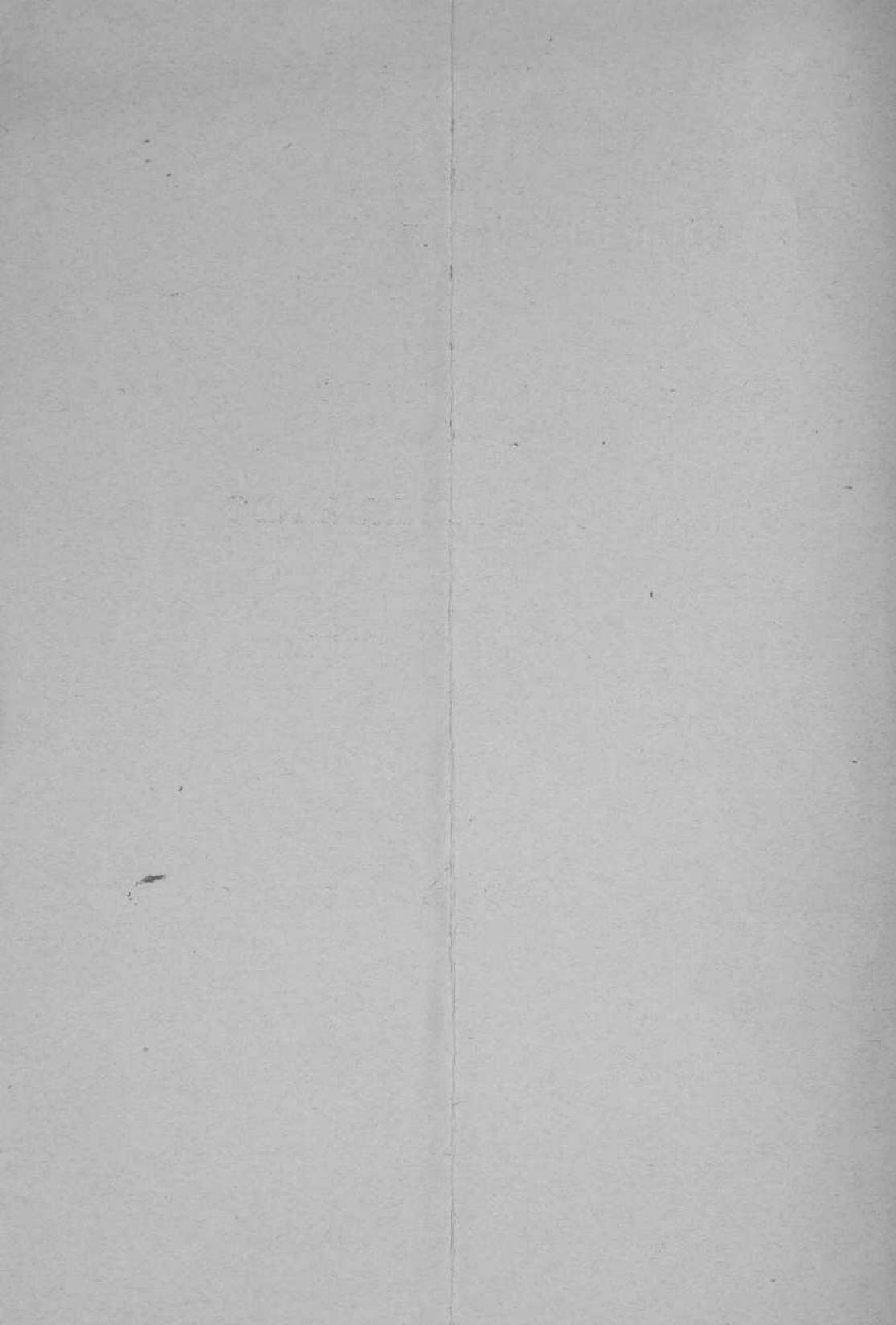
.....

MADRID, MAYO, 1926



SEGOVIA  
IMP. DE CARLOS MARTÍN

G-F 15636



36  
A

# ANÁLISIS ESPECTRAL DE LAS AGUAS MINERO-MEDICINALES

## ¿Tiene importancia clínica?

.....

TESIS DEL DOCTORADO

POR

JULIO VINUESA Y HERNANDO

.....

MADRID, MAYO, 1926

Con  
afectuosamente..

*J. Vinuesa*

52



**E**s tan escasa la labor realizada en nuestro País en lo referente a la aplicación de los modernos métodos espectrográficos en el análisis de las aguas minerales, con el fin de encontrar en las mismas cuerpos cuya existencia no nos dió el corriente análisis químico, que, apenas puede afirmarse su existencia; exceptuando un notable trabajo del Sr. M. del Castillo (2), acerca de ocho aguas, y el llevado a cabo sobre otra por el Sr. Risco (6), no existen más muestras de este excelente método de investigación, no obstante la gran riqueza crenológica de nuestro suelo. Esto por una parte, y de otra la importancia que a nuestro juicio tiene el conocimiento de determinados cuerpos contenidos en las aguas, e ignorados hasta hoy día, nos han inclinado a contribuir, reconociendo de antemano la modestia de nuestra labor, a la construcción del que pudiéramos llamar futuro mapa hidrológico de España, desde el punto de vista de su análisis espectral. Tal ha sido nuestro atrevido objeto.

Antes de pasar adelante, y como justo tributo de agradecimiento, nos honramos en testimoniar públicamente nuestra admiración y respeto por nuestro querido maestro el erudito y sabio doctor D. Hipólito Rodríguez Pinilla, y por el Sr. Piña, catedrático el primero de Hidrología Médica y del Instituto de Investigaciones científicas el segundo, quienes con su característica bondad nos iniciaron en esta clase de estudios, poniendo a nuestro alcance el máximo de facilidades para llegar a su término. Quede, pues, la expresión sincera de nuestra efusiva gratitud.

Existen en las aguas minerales, al parecer no en todas, determinados cuerpos metálicos en tan mínima proporción que, desde luego, pasan desapercibidos al más detenido análisis químico. Pero la Espectrografía, convirtiéndose en un amplio capítulo de la física, no solo dió revelaciones importantes, sino que, su empleo ha permitido la investigación de tales cuerpos. En efecto, hoy sabemos que, por muy pequeña, infinitesimal que sea la proporción en que un cuerpo se encuentra en un agua el análisis espectral del residuo de la misma nos proporciona los suficientes datos para que nos demos perfecta cuenta de su existencia; el análisis espectral nos da un cierto número de rayas exclusivas de cada cuerpo y basta una sola de ellas, siempre que sea la de intensidad máxima, para poder afirmar fundadamente la existencia del cuerpo que la dió origen.

Cuando en un foco luminoso existe una cantidad muy pequeña de un elemento, el espectro de éste aparece incompleto; si la cantidad de substancia va disminuyendo gradualmente, el espectro correspondiente se va simplificando cada vez más hasta que solamente quedan algunas pocas líneas que, por último, también llegan a desaparecer. Estas líneas características, que pueden servirnos para identificar cantidades mínimas de un elemento, fueren denominadas por Gramont, con el nombre de «raies ultimés». (A. Catalán.)

Los metales que en pequeñísimas dosis acompañan a las aguas minerales, contribuirían a producir determinados efectos catalíticos, análogos a los efectos de los fermentos orgánicos. (1)

El hallazgo de ciertos cuerpos metálicos en las aguas minerales quizá pueda tomar parte en la explicación de algunos asuntos hidrológicos.

Bien conocido es el hecho de la imposibilidad de fabricar un agua de la misma composición y sobre todo de los mismos efectos terapéuticos que un agua minero-medicinal natural, no obstante seguir fielmente en su fabricación al análisis químico dado; el agua artificial, por nosotros preparada, nunca es igual que la natural. Pues bien, esos cuerpos que sólo nos demuestra el análisis espectral, ¿no tomarán parte en esa diferencia? En efecto, creemos que, por lo menos una parte del caso sea debida a la exclusión de cuerpos cuya existencia se ignora. Y no olvidemos el hecho de que muchos de los cuerpos, cuya existencia nos revela el análisis espectral, gozan incluso de propiedades radiactivas.

Desde el período mitológico en que se consideraba a las ninfas transmitiendo por medio de las aguas la energía, como explicación al modo de actuar de las aguas minerales, hasta los tiempos modernos en que se creyó encontrar en la radiactividad, los coloides, etc., tal explicación, muchas han sido las teorías establecidas sin que aún, en la actualidad, sea posible contestar satisfactoriamente a este punto. Como obra de conjunto que es, en la cual intervienen complejos factores, ¿no tendrán también un papel, en esa acción, los cuerpos que en dosis indosificables les acompañan? Los experimentos realizados con dosis mínimas, de los cuales nos ocuparemos más adelante, nos permiten responder afirmativamente.

Y en los lodos o barros, bien sean exclusivamente minerales o de composición vegeto-mineral, es muy posible que en algunas de sus acciones tomen cierta parte estos mismos cuerpos que acompañan a las aguas...

Dividiremos el trabajo en varias partes, dándolas el enunciado siguiente:

A. (a) Datos históricos.—Espectrografía.—Espectros de emisión y absorción.—Fenómeno de Zeemann.

(b) Obtención de los residuos.

(c) Aparatos ideados para los espectros de arco.

(d) Métodos de «diagnóstico» en la investigación de las rayas espectrales.

(e) Experiencias con sales metálicas.—Ley del mínimo.

B. Análisis espectral de diez aguas minero-medicinales.

(a) *Datos históricos.—Espectrografía.—Espectros de emisión y de absorción.—Fenómeno de Zeemann.*

Fué preciso llegar al siglo XVII para que con Snell se conociera la relación constante que existía entre la luz de colores y los ángulos del cristal porque atravesaba el haz de rayos de luz blanca. Hasta este momento, el hecho de que la luz atravesando un cristal prismático daba lugar a un haz de siete colores, era atribuida a una propiedad del cristal sin que la luz misma dependiera de ello. Newton, fué el primero en señalar que la refracción de la luz era un hecho general siempre que aquélla pasa de un medio a otro en que existe diferencia de densidad.



Los experimentos del citado Newton, observando la proyección de la escala de los siete colores, estando siempre colocados el rojo y el azul en los extremos, al hacer pasar un haz de rayos luminosos por un pequeño orificio, fenómeno al que denominó espectro, junto con el de la recomposición de la luz blanca con los siete colores, en virtud de la velocidad con que impresiona nuestra retina, sirvió de base para fundamentar la teoría de la emisión ondulatoria. Lo que origina la variación de la velocidad con que la luz camina, es la naturaleza del medio dando lugar, a su vez, a un cambio de dirección, siendo su medida angular, designada con el nombre de «Angulo de desviación». Snell, dió entonces su conocida ley; «los senos de los ángulos de incidencia y refracción guardan entre sí una constante relación intimamente ligada a la naturaleza de los dos medios». Esta relación fué designada con el nombre de «índice de refracción».

Más tarde, Wollaston indica el número de rayas oscuras que paralelamente a la ranura por donde pasaba la luz cruzaban el espectro. La importancia de tales rayas es citada por Fraunhofer, quedando señaladas con su nombre, siendo el primero en medir las longitudes de las ondas luminosas por medio de placas especiales de ranuras opacas muy pequeñas que por difracción de los rayos permiten la medida de su longitud. La primera placa o red empleada fué construída arrollando alambre muy fino de plata sobre un bastidor metálico, de modo que las distancias que quedaban entre las vueltas de alambre fuesen conocidas. Y posteriormente Young, enuncia su principio de la interferencia por el que supone que la propagación de la luz se realiza por vibraciones semejantes a las de una cuerda en tensión agitada.

Tras este brevisimo resumen, y tratando directamente de la espectroscopia diremos que con tal nombre se designa al estudio analítico de los fenómenos que se producen en el seno de una fuente de luz, o sobre el trayecto de las radiaciones emitidas por estas fuentes luminosas.

El origen de la absorción y de la emisión de la luz es generalmente atribuído a la agitación de partículas—moléculas, átomos, iones—, de lo que se supone constituida a la materia. La luz que viene del sol y de las estrellas atraviesan, antes de impresionar nuestro aparato visual espacios considerados como materias vivas; admitiríamos, pues, en consecuencia, que la luz para su propagación necesita de la existencia de materia. Hace largo tiempo que se supuso que la luz era debida a la proyección sobre la superficie de partículas materiales en todas direcciones; estas partículas, con la velocidad de la luz, se desplazarían en línea recta. Esta es la hipótesis de la emisión.

Los espectros están constituidos por una serie, variable en número, de rayas; la necesidad de representarlas por una fórmula matemática se impuso, siendo posible poder demostrar su longitud por medio de una transformación lineal. La longitud de onda de un rayo luminoso es igual al espacio que queda entre la red multiplicado por el seno del ángulo de difracción.

Nordenskiöld (4), propuso el representar la longitud de onda de las rayas de un espectro por la relación:

$$\lambda = K a^n.$$

en la cual  $n$  supone un número entero y  $a$  y  $K$  las constantes, pero como

éstas varían, su aplicación tiene que efectuarse con ciertas observaciones en un gran número de casos. Así estaba la cuestión cuando en 1895 Balmer (3), expresó con su fórmula la dependencia existente entre las líneas del espectro del H. La fórmula de Balmer es:

$$\lambda_m = N \frac{m^2}{m^2 - 4}.$$

siendo  $N$  una constante y  $m$  el número de orden de la raya espectral en la serie. Esta ley ha sido comprobada sucesivamente por Ames, Cornu, Evershed, etc. (4)

La fórmula de Balmer puede ser aplicada sobre esta otra:

$$\frac{1}{\lambda} = N \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

la cual presenta la ventaja de hacer figurar en el primer miembro la frecuencia.

Los reconocimientos más importantes sobre las series de rayas son debidos a Kayser y Runge, Rydberg y Ritz, etc. (4)

Ley de Kirchhoff: La relación entre el poder de emisión y el de absorción, para los rayos de la misma longitud de onda, es constante para todos los cuerpos a igualdad de temperatura.

Toda substancia tiene determinado poder emisivo dependiente de ciertas condiciones, y las rayas que emite dependen en su longitud de onda de dos factores, la naturaleza de la substancia y la temperatura a que la emisión se realiza. No solo la substancia emite rayas sino que también posee un poder específico de absorción.

Sobre estos fundamentos creó Kirchhoff su teoría acerca de la constitución química de sol.

Fenómeno de Zeemann: (4). Lord Kelvin ha supuesto que en un cuerpo transparente, un campo magnético produce una rotación molecular, la cual debería ejercer una influencia sobre las ondas luminosas polarizadas. Si la rotación molecular es del mismo número que la rotación luminosa, ésta deberá acelerarse; en el caso contrario, deberá ser retardada. Posteriormente, Lorentz, desenvuelve esta teoría y supone que una raya deberá desdoblarse en dos componentes polarizados circularmente; entonces, se deberán observar tres componentes, conservando uno la situación de la raya espectral primitiva, la cual deberá ser polarizada normalmente sobre la línea de fuerza, y las otras dos, situadas en uno y otro lado deberán estar polarizadas paralelamente a las líneas de fuerza. El primero en observar el fenómeno fué Zeemann, habiendo sido observado no solamente en los diferentes espectros de emisión sino también en los espectros de absorción. (Becquerel.)

La exploración de la región ultravioleta del espectro se efectúa por métodos fotográficos, siendo proyectadas las radiaciones sobre una placa sensible, siguiendo la técnica que más adelante indicamos.

Se debe a Angstrom la medida de las longitudes de onda de gran número de cuerpos. Estas longitudes fueron expresadas en diez millonésimas de milímetro. Siendo una unidad angstrom igual a  $1 \times 10^{-10}$

#### (b) Obtención de los residuos:

Los residuos secos de las aguas que hemos estudiado, han sido



obtenidos en el laboratorio de Hidrología empleando para ello cápsula de porcelana. La evaporación del agua mineral se realizó al baño de maría, y, al llegar a consistencia siruposa se trasladaron a la estufa seca, sometiéndoles durante dos horas a una temperatura de 110°, C. Con el fin de que el vapor condensado volviese a la cápsula y al mismo tiempo evitar la posible caída de polvo, etc., en el agua que se estaba evaporando, se colocó encima de la cápsula un embudo de cristal invertido.

La cantidad de agua mineral empleada para la obtención de los residuos fué siempre la del litro, pues si bien es cierto que basta una pequeña cantidad de residuo para la ulterior obtención de los espectros, quisimos que los diversos análisis se refiriesen a cantidades iguales de líquidos evaporados. Sabido es que, para encontrar determinados cuerpos raros—niobio, europio, etc.—en ciertas aguas, hubo necesidad de concentrar previamente hasta doscientos litros de la misma.

Obtenidos en las condiciones dichas y con el mayor esmero posible los residuos de las diez aguas analizadas se obtuvo con ellos las respectivas espectrogramas.

Por lo expuesto en las anteriores líneas se deduce que en este caso no es preciso añadir al residuo, cuando llega a consistencia siruposa, el ácido clorhídrico necesario para convertir en cloruros metálicos volatilizables los elementos que se buscan. La elevada temperatura que en el arco voltaico sufren los residuos, hace innecesaria esa previa operación.

### (c) *Aparatos ideados para los espectros de arco:*

El aparato por nosotros empleado es el construido por la casa inglesa A. Hilger, existente en el Laboratorio de Investigaciones Científicas del Hipódromo. Este espectrógrafo es una modificación introducida en el corriente espectroscopio por Demarçay. Lo esencial, es la sustitución hecha de la observación directa por una cámara fotográfica, con lo cual podemos obtener la fotografía del espectro que se quiere analizar.

El espectrógrafo consta de un colimador deslizante sobre una armadura graduada. La hendidura que ha de dejar paso a las radiaciones luminosas se gradúa por medio de un tornillo micrométrico.

Con el fin de obtener en un mismo cliché diversos espectros superpuestos, cosa necesaria para efectuar después su estudio, el extremo del colimador que posee la hendidura tiene un dispositivo para tal objeto consistente en una pequeña lámina metálica deslizante delante de ella y en la cual hay cinco orificios circulares dispuestos en sentido diagonal, la luz no puede atravesar más que por uno de ellos, el que coincide con la hendidura, y como por la posición diagonal en que se encuentran colocados, cada uno de ellos está más alto que el anterior podemos por medio de este sencillo procedimiento, obtener los diversos espectros.

El prisma central situado en la conjunción de los tubos del espectroscopio es de cuarzo, substancia más transparente que el flint para los rayos ultravioletas; recoge por lo tanto, bien las rayas de débil longitud de onda. Se apoya sobre una platina graduada, la cual puede girar alrededor de un eje central vertical.

El tubo ocular del corriente espectroscopio está sustituido por otro en el cual se encuentra la cámara fotográfica, deslizante también so-

bre una escala graduada. Al girar alrededor de un eje vertical, forma un ángulo más o menos obtuso con el colimador.

Como queda indicado, el prisma central, y, del mismo modo las diversas lentes del aparato, son de cuarzo, y con el fin de anular los efectos rotatorios de esta substancia, una de las lentes es dextrogira, mientras que la otra es levogira y el prisma central está formado por la unión de dos prismas, uno dextrogiro y el otro levogiro.

Para la región ultravioleta del espectro en la cual hemos efectuado nuestros estudios y que comprende longitudes de onda comprendidas entre las regiones 3400,00 y 2300,00 la disposición dada a las diferentes partes de que consta el aparato ha sido la siguiente: colimador, 86,1; prisma, 1,2; objetivo, 81,8; cámara, 81; chasis, 64,5; hendidura, 17.

La fuente luminosa que se emplea es el arco voltaico. La corriente de una intensidad variable oscila entre seis y treinta amperios.

Los electrodos empleados han sido de hierro y de carbón; los primeros se necesitan para obtener el espectro del hierro, pues los estudios ulteriores se hacen con referencia a él. Los de carbón se utilizan para obtener con ellos el espectro problema.

Colocados los electrodos en el arco en sentido vertical y el positivo debajo, la separación entre ambos debe de ser de unos dos a cuatro milímetros.

El inferior o positivo lleva en su extremidad un pequeño crater destinado a contener la substancia problema de la cual se ha de obtener el espectro; en nuestro caso el residuo salino.

Con el fin de que la proyección de la imagen luminosa sobre la hendidura del colimador sea lo más exacta posible, se coloca entre éste y el arco una lente de proyección también de cuarzo.

Ha de empezarse por hacer saltar el arco durante un cierto tiempo, término medio un minuto, entre los carbones con el fin de que éstos se limpien en la mayor cantidad posible de las impurezas que les acompañan, las cuales podrían constituir más tarde una causa de error.

Una vez esto efectuado, se obtiene la fotografía del espectro que los carbones producen. Si el carbón empleado en los electrodos fuese puro, el número de rayas con ellos obtenidas sería muy pequeño, pero como tal pureza no existe, aparecen también las rayas correspondientes a los cuerpos que le impurifican, cromo y cobalto con más frecuencia. Obtenida la fotografía con una corta exposición, unos segundos, se apaga el arco y una vez fríos los carbones, les sustituimos por los electrodos de hierro, los que como se comprenderá han de ser lo más puro posible; entonces deslizamos un orificio la laminilla de la hendidura del colimador y obtenemos la fotografía del espectro del hierro, para lo cual, el tiempo de exposición y la intensidad de la corriente empleada puede ser ya algo menor que cuando se emplea el carbón.

Sustituimos de nuevo el hierro por el carbón y entonces colocamos en el crater del electrodo positivo una pequeña cantidad del residuo seco cuyo espectro queremos estudiar; volvemos a deslizar un orificio más la laminilla del colimador, y hacemos de nuevo funcionar el arco hasta el momento en que el residuo puesto en el crater se ha volatilizado lo que, ordinariamente, se verifica en un tiempo que oscila entre medio a un minuto. Como la llama que en el arco se produce es ahora mayor

debido a la volatilización del residuo, la distancia que separa los electrodos debe de ser algo mayor.

De este modo tenemos ya la fotografía del espectro de la substancia objeto del análisis. La placa fotográfica posee pues los tres espectros necesarios; el del carbón, inmediatamente debajo el del hierro y debajo de éste el de la substancia problema, más el del carbón que la contenía. Queda, por lo tanto, el espectro de hierro que nos es conocido situado entre los otros dos.

Las placas para obtener las fotografías han de ser ultra-rápidas. Schumann, recomienda placas con bromuro de plata, bien sólo o acompañado de pequeña cantidad de gelatina, con el fin de recoger bien las rayas de corta longitud de onda, pero su manejo es tan complicado, debido a la gran facilidad con que el bromuro se separa de la placa, que hacen su uso muy limitado. Nosotros hemos empleado película de la casa Kodak, siendo de la misma marca el revelador y fijador utilizado. El procedimiento de revelado, fijado y lavado de los clichés es el usado corrientemente en fotografía, por lo que omitimos su descripción.

Al analizar las rayas del espectro problema pueden ocurrirnos tres cosas; que coincida con una de las del espectro del hierro; si ésta no tiene representación en el espectro del carbón, no cabe duda que es debida al elemento hierro que existe en el problema—residuo seco—. Segundo; si la raya que analizamos coincide exactamente con otra del espectro del carbón y es de menor o igual intensidad, hemos de descontarla de nuestro estudio, su origen es el carbón o substancias que le impurifican, y por lo tanto, ajena al residuo problema. Como se comprende es preciso tener esto muy presente. Cuando la intensidad de la raya problema, es ya mayor que la raya del espectro del carbón con la cual coincide entonces las cosas ya varían pues, nos indica que ese elemento existe también en el residuo, y, al coincidir las dos rayas en el espectro problema, la debida a la impureza del carbón y la del residuo, aumenta la intensidad, cosa que aparece en el espectro problema.

Otro modelo de esta clase de aparatos es el existente en el Observatorio Astronómico de Madrid. Construido también por la casa Hilger y conocido con el nombre de Espectrógrafo de Autocolimación, sus rasgos diferenciales más importantes con el modelo ya descrito son: las rayas que entran por la hendidura graduable, son recogidas por un prisma en el que sufriendo la reflexión, son desviados en ángulo recto con respecto a la primitiva dirección y son recogidos por una lente que los hace paralelos; siguiendo su camino, estos rayos se encuentran, bien con la red de difracción, o con un sistema de prismas, que les hace sufrir una serie de desviaciones para que volviendo por el mismo camino encuentren la placa fotográfica que han de impresionar. Pudiéramos pues decir que en este aparato el ocular y el colimador están juntos. Tiene la ventaja su empleo el permitirnos obtener espectros de distintas series. Para trabajar en la región ultravioleta, todos sus prismas y lentes han de ser de cuarzo.

Las demás operaciones para la obtención de los espectros, son iguales a las ya descritas, por lo que no creemos necesario su repetición.

(d) *Métodos de «diagnóstico» en la investigación de las rayas del espectro problema:*

Tres son los principales métodos de que disponemos para dar a cada raya la atribución que le corresponde; el de proyección, el del espectrográmometro y el de las cuadrículas. El primero, como su nombre indica, consiste en proyectar sobre una pantalla la placa obtenida con los tres espectros, carbón, hierro y problema. La situación de las diferentes rayas del hierro nos es conocida, sabiendo sus respectivas longitudes de onda por medio del Atlas de Fabry Buisson (7); todo queda reducido a buscar entre qué rayas de hierro están situadas las rayas del problema. Como se comprenderá, esto solo puede conseguirse de un modo aproximado y de ahí la necesidad del empleo de los otros métodos siempre que la atribución dada a una raya no nos parezca exacta. Es, pues, un procedimiento que abrevia extraordinariamente el trabajo, pero solo propio para los muy especializados en su uso.

Procedimiento ya de mayor exactitud es el del Espectrográmometro, aparato consistente esencialmente en un bastidor metálico donde se coloca la placa que contiene los espectros obtenidos. Un espejo colocado por debajo la ilumina y la observación se efectúa con un anteojo situado encima de la placa, graduable para la visión del observador y que aumenta unos diez diámetros.

El objetivo del anteojo tiene un retículo, con el cual fijamos la línea de la raya del espectro que examinamos. La placa se desplaza de un lado a otro por medio de un tornillo sin fin y un nonius nos marca la posición del hilo del anteojo, de la raya espectral, y del nonius.

Un sencillo cálculo matemático nos permite conocer la posición que guarda la raya que buscamos con la raya conocida del espectro del hierro; la longitud de onda a que corresponde esta última la conocemos por el atlas ya citado lo cual nos permitirá averiguar también la raya incógnita de nuestro análisis.

Ejemplo: La placa que contiene superpuestos las rayas de los espectros y que hemos colocado en el soporte del espectrográmometro es iluminado por el espejo. Vamos deslizándola por medio del tornillo micrométrico, con lo cual el nonius nos dará a conocer la distancia recorrida. Como en el anterior procedimiento, lo que tenemos que hacer es relacionar dos rayas del espectro del hierro, entre las cuales se encuentra situada la raya que vamos a investigar. Supongamos que las longitudes de onda de estas dos rayas sean 3034,13 y 3016,18, siendo las posiciones del nonius las de 75,0 y 258,4 respectivamente. La posición del nonius, cuando el retículo coincidía con la raya problema situada entre las dos de hierro citadas era 158,5. La forma de cálculo más sencilla para verificar la interpolación es: Se busca la diferencia existente entre las dos longitudes de onda de las rayas del hierro,  $3034,13 - 3016,18 = 17,95$ . Efectuamos igual operación con las posiciones marcadas por el nonius cuando el retículo coincidía con estas dos rayas,  $258,4 - 75,0 = 183,4$ . Llamando X a la línea cuya longitud buscamos y cuya posición en el nonius era como hemos dicho igual a 158,5, tendremos que:



$$X = \frac{(158,5 - 75,0) \times 17,95}{183,4} - 3034,13 = 3025,96$$

que es la longitud de onda correspondiente a la raya problema.

Este procedimiento, de bastante exactitud, es el que ha sido por nosotros empleado.

Pero esto solo no basta. Las rayas tienen diferentes intensidades, lo cual es de gran interés para su atribución. Las intensidades que aparecen en las rayas de los distintos elementos en el Kayser, siempre son superiores a las que nosotros obtengamos operando en las condiciones ordinarias, pues para obtener las primeras, fueron utilizadas redes especiales, con lo cual las rayas se obtienen más apretadas, estrechas, cosa que aumenta algo su intensidad. El dato intensidad, como se comprenderá, depende mucho del factor individual. Es preciso establecer una escala de intensidades y así, con este objeto, hemos empleado la del uno al cinco, siendo el uno la más débil intensidad por nosotros apreciada para ir aumentando en el dos, etc., hasta llegar al cinco, máximo de intensidad.

En las líneas cuya intensidad era aún superior a esta cifra máxima hemos puesto al lado la letra *i*. Y las líneas cuyos bordes no eran puros sino difuminados, cosa que con el empleo de las redes se evita, lo hemos indicado con la letra *d* o *md*, según fuese simplemente difusa o muy difuminada. Así por ejemplo, la indicación que tenemos puesta a la raya de longitud de onda igual a 2852,30, 5 (m. d), existente en el espectro de las aguas de Cucho, quiere decir que dentro de la intensidad máxima, cinco, aparece la línea muy difusa en la placa.

El tercer procedimiento de investigación de las rayas o de las cuadrículas, consiste esencialmente en ir contando en un papel cuadrulado al milímetro y sobre una línea considerada como abscisa, tantas divisiones como sea la distancia que separa las dos posiciones del anteojo al observar las dos rayas del hierro entre las cuales se encuentra comprendida la raya problema que analizamos. Sobre las correspondientes ordenadas a los dos puntos extremos, y partiendo de ellos, contaremos tantas divisiones como indiquen las decenas, unidades y cifras decimales de las longitudes de onda correspondientes a las dos rayas del hierro y que conocemos por el Kayser. Los dos extremos de estas ordenadas los unimos con una línea, y a partir de la ordenada menor, contamos sobre la abscisa tantas divisiones como indique la posición del anteojo al observar la línea problema. Trazando después la ordenada correspondiente a este punto, hasta cortar a la línea que une los extremos de las otras dos ordenadas correspondientes a las rayas del hierro, nos indicará la longitud de onda que tiene la línea que buscamos.

(e) *Las dosis infinitesimales en los análisis de aguas.—Su interés.—Ley del mínimo.—Experiencias de Walbum:*

Las diversas experiencias realizadas por Roux y Vaillard, Salomonson y Madsen, Friedberger y Dörner, Schoroeder, Pfiffer, Reyman, (5), y otros varios con el fin de cambiar la concentración de los anticuerpos en el organismo activamente inmunizado, inyectando diversas sustan-

cias, pilocarpina, azul de metileno, salvarsán, torio, etc., y suponiendo que los procesos formativos de las antitoxinas en el organismo al ser de naturaleza enzimática deben ser aumentados por influencia catalítica, inclinaron a Walbum (5), a realizar una serie de investigaciones sobre el efecto que en la formación de antitoxinas pueden tener las soluciones de sales metálicas. Empezaron con los cloruros de manganeso, cobalto y zinc sobre la formación de antitoxinas diftéricas en caballos activamente inmunizados. Los resultados fueron un aumento en la producción de anticuerpos en grado variable. Los máximos efectos se alcanzaron con el cloruro de manganeso, utilizado hoy día como técnica de inmunización en la preparación de diversos sueros.

Posteriormente, e investigando la acción de diversas sales metálicas en cabras y conejos inmunizados contra el cóli, encontró dicho autor determinada relación entre los pesos atómicos de los metales empleados y los efectos obtenidos. En los alcalinos y los del grupo del calcio—plomo, estroncio, etc.— los efectos aumentaban según crecía el peso atómico, sucediendo lo contrario con otros grupos—magnesio, hierro, etc.—.

Más tarde se encontró que de las sales metálicas examinadas corresponde la mayor actividad al cloruro de berilio.

Lo importante para nosotros es que la concentración de la sal empleada es factor de suma importancia para conseguir los efectos deseados. La máxima intensidad de éstos se alcanza cuando la disolución empleada es de una milésima de  $\text{cm}^3$ . por kilo de peso del animal de experimentación. Mayores y menores cantidades a ésta, solo dan lugar a un ligero aumento de la concentración aglutinante. Ligero, pero lo aumentan, y esto ya es algo.

Llevando más lejos estas experiencias, vió Walbum (5) en unión de Schmidt (5), que la conformidad entre el efecto producido por el metal y la magnitud de su peso atómico nos descubrió que con respecto a dos sustancias inmunizantes—aglutinina y amboceptor—existe una semejanza perfecta; puesto que el efecto del magnesio, plata, hierro, etcétera, aumenta conforme crece su peso atómico.

El que dosis mayores para intentar conseguir los resultados indicados tengan un efecto amenazador, es una comprobación de la «ley fundamental biológica de Rodolfo Arndt», *débiles estímulos, afirman la vida, mayores la apresuran, más fuertes la retardan y mayores la suprimen.*

Nuestras investigaciones sobre la existencia de diversos metales en el organismo no son lo suficientemente satisfactorias para que podamos decir con certeza, cuál son los metales que no se encuentran. No está, ni puede en la actualidad estarlo, excluida la posibilidad de que algunos existan en tan pequeñas dosis.

Y siguiendo Walbum (5) en sus investigaciones, ve de una manera concluyente, por experiencias repetidas, cómo es posible inmunizar completamente el organismo animal contra la infección bacteriana, mediante la inyección de pequeñas cantidades de sustancia en una sencilla combinación química—experiencias en ratones con cultivos puros de un bacilo paratifoideo—.

Vemos por tanto que para que ciertos cuerpos, metales, ejerzan su



acción beneficiosa en un organismo no es necesario que la cantidad administrada sea grande; por el contrario, al aumentar la dosis disminuye esa acción. Esto demuestran las experiencias realizadas con dosis mínimas y ellas nos dicen así mismo que al ir progresivamente disminuyendo la dosis su acción se debilita, se hace más ligera, pero no nos demuestra que llegue a desaparecer en tanto existe el metal. Sin que remotamente sea intención nuestra el intento de querer resucitar la antigua teoría homeopática creación de Hahnemann, si queremos señalar, fundados en las experiencias relatadas, la posibilidad de que ciertos cuerpos metálicos existentes en el organismo, puesto que nadie hasta el presente demostró lo contrario, sean iguales a los que el análisis espectral nos demuestra en ciertas aguas y cuya existencia al igual que los del organismo eran hasta la aplicación de estos procedimientos modernos de investigación ignorados por completo. Si estos cuerpos existen en el organismo normalmente, aún por muy pequeña que sea su proporción, es natural suponer, siempre claro es en el terreno hipotético, único posible hoy por hoy, que su falta puede dar lugar a determinadas alteraciones, quizá vagas, inapreciables a la observación objetiva pero alteraciones al fin; si nosotros, por el uso de las aguas minerales proporcionamos al organismo estos cuerpos que perdió con ello habremos suprimido su causa. Luego el que un cuerpo metálico exista en un agua mineral, aún siendo su cantidad muy pequeña, infinitesimal, tiene ya alguna importancia.

(B) Análisis espectral de las aguas minero-medicinales de MONDARIZ (Fuentes de Gándara y Froncoso).—PANTICOSA (Fuente del Hígado).—CUCHO.—EL MOLAR (Fuente del Toro).—VENTA DEL HOYO.—BELASCOAIN.—VILAJUIGA.—ALHAMA DE ARAGÓN.—LANJARÓN (Manantial de la Capuchina).—Y LA MUERA DE ORDUÑA.

## MONDARIZ

(FUENTES DE GÁNDARA Y FRONCOSO)

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3179,42	5	3179,50	Ca	15
78,59	2	78,61	Mn	3
56,27	2	56,25	Fe	3
3093,15	4 (d)	3093,14	Mg	8
91,17	4	91,18	Mg	8
82,17	3	82,18	Mn	4
59,12	4	59,08	Fe	6
57,14	3	57,13	Mn	4
50,24	1	50,26	Cr	1
37,39	3	37,39	Fe	4
25,96	3	25,96	Fe	3
20,65	3	20,64	Fe	3
09,36	3	09,30	Ca	3
08,22	5	08,26	Fe	6
00,91	2	00,96	Ca	2
2995,17	3	2995,06	Ca	3
73,30	4	73,24	Fe	5
70,52	1	70,50	Si	1
67,75	3	67,79	Cr	3
57,60	1	57,53	Fe	1
49,30	2	49,31	Mn	2
43,61	1	43,62	Fe	2
42,18	4	42,21	Mg	8
38,67	4	38,67	Mg	5
36,57	4	36,61	Mg	4
28,99	1	28,97	Fe	2
11,32	2	11,29	Cr	2
2852,99	4 (d)	2852,91	Na	6
35,78	3	35,75	Cr	4

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
33,21	1	33,1	Fe	1
02,79	5 (d)	02,82	Mg	200
2783,69	4	2783,71	Fe	5
83,10	4	83,08	Mg	20
81,50	4	81,51	Mg	20
80,02	5	79,95	Mg	30
78,40	4	78,40	Mg	20
76,83	4	76,82	Mg	20
2680,42	3	2680,46	Na	4
06,88	2	06,83	Fe	3
05,73	4	05,75	Mn	5
03,62	2	03,62	Fe	3
2595,34	1	2595,32	Fe	1
74,45	4	74,46	Fe	4
71,83	1	71,85	Cr	2
49,61	4	49,61	Fe	4
29,82	2	29,84	Fe	3
29,19	1	29,19	Mn	1
28,56	5	28,60	Si	10
27,11	4	27,16	Fe	5
23,09	5	23,11	Fe	5
21,83	4	21,89	Fe	4
17,26	4	17,22	Fe	4
14,97	1	14,95	Fe	(—)
10,84	5	10,84	Fe	6
06,69	2	06,68	Fe	3
02,52	4	02,54	Fe	5

**Resumen de este espectro.**—El número de rayas estudiadas en este espectrograma es el de 56, distribuidas en los siguientes elementos con arreglo a las tablas: Fe=26; Mg=11; Mn=6; Cr=5; Ca=4; Si=2; Na=2.

Como elemento nuevo, no consignado en el análisis químico de estas aguas, hemos encontrado el Cromo.

# PANTICOSA

(FUENTE DEL HÍGADO)

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3092,93	4	3092,98	Al	6
20,62	3	20,64	Fe	3
06,92	3	06,97	Ca	4
00,46	3	00,44	Fe	4
2997,42	2	2997,41	Ca	3
95,06	2	95,02	Ca	3
94,19	1	94,20	Cr	2
83,52	4	83,57	Fe	6
70,16	4	70,11	Fe	6
69,46	2	69,40	Fe	2
66,92	5	66,90	Fe	6
2881,73	5 (i)	2881,70	Si	30
74,12	5	74,17	Fe	5
52,90	4	52,91	Na	6
52,20	5(d)	52,25	Mg	500
03,58	4	03,61	Fe	4
2798,36	5(d)	2798,37	Mn	50
83,09	4	83,08	Mg	20
81,55	4	81,51	Mg	20
79,92	5	79,95	Mg	30
78,41	4	78,40	Mg	20
76,82	4	76,82	Mg	20
55,76	4	55,73	Fe	6
50,18	4	50,14	Fe	6
49,43	3	49,49	Fe	4
39,47	2	39,47	Cr	2
16,24	1	16,25	Cr	2
2698,45	2	2698,44	Mg	2
95,95	2	95,93	Co	2
52,55	2	52,56	Al	3
2598,32	4	2598,37	Fe	6
72,70	3	72,74	Fe	4
68,10	5 (i)	68,08	Al	20
64,56	3	64,55	Fe	3
56,86	4	56,87	Fe	4
56,15	2	56,14	Co	2
26,37	4	26,35	Fe	5
25,77	1	25,77	Mn	1
24,25	5	24,22	Si	10

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
21,92	3	21,89	Fe	4
19,32	5	19,30	Si	8
16,22	5 (i)	16,20	Si	15
14,42	5	14,43	Si	8
07,00	5 (i)	07,01	Si	10
2491,13	3	2491,16	Fe	4
90,67	3	90,64	Fe	5
89,39	1	89,36	Co	1
88,52	1	88,55	Co	1
84,28	3	84,28	Fe	4
83,33	4	83,36	Fe	6

*Resumen de este espectro.*—Las rayas en él estudiadas alcanzan el número de 50, distribuidas entre los siguientes elementos: Fe=21; Mg=7; Si=6; Co=4; Al=3; Ca=3; Cr=3; Mn=2; Na=1.

Como elementos no consignados en el análisis químico, hemos encontrado el Cobalto y el Cromo.

# CUCHO

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3179,53	4	3179,50	Ca	5
57,82	4	57,88	Fe	4
3093,17	4(d)	3093,14	Mg	8
21,02	4	21,07	Fe	5
04,10	1	04,10	Fe	2
00,93	1	00,96	Ca	2
2984,21	3	2984,28	Ni	3
37,02	2	37,00	Mg	3
2881,71	5	2881,70	Si	30
52,30	5(m d)	52,25	Mg	500
13,61	2	13,61	Fe	2
03,68	3	03,61	Fe	4
02,98	5(i)	02,92	Mg	100
2798,73	2	2798,78	Ni	3
83,07	4	83,08	Mg	20
81,53	4	81,51	Mg	20
79,91	5	79,95	Mg	30
78,40	4	78,40	Mg	20
76,80	4	76,82	Mg	20
12,38	2	12,40	Cr	2
10,34	1	10,3	Cr	1
2690,34	1	2690,36	Cr	1
2549,64	2	2549,67	Cr	2
41,42	2	41,46	Cr	2
29,56	2	29,55	Fe	3
27,76	2	27,71	Fe	(—)
24,27	5	24,22	Si	10
23,19	4	23,20	Fe	5
19,88	5	19,91	Co	10
19,34	5	19,30	Si	8
07,07	5	07,01	Si	10
01,43	2	01,48	Fe	2
2490,78	4	2490,73	Fe	5
88,96	3	88,96	Fe	4
84,11	4	84,19	Fe	5
70,71	2	70,72	Fe	3
62,66	2	62,67	Fe	3
35,27	3	35,27	Si	4
2398,63	4	2398,66	Ca	8



Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
96,00	1	96,06	Co	1
82,41	1	82,43	Co	2

*Resumen de este espectro.*—Han sido en él estudiadas 41 rayas, distribuidas entre los siguientes elementos: Fe=14; Mg=9; Sí=5; Cr=5; Ca=3; Co=3; Ni=2.

Como elementos no consignados en el análisis químico de estas aguas, hemos encontrado: Hierro, Cromo, Niquel y Cobalto. De Sodio no hemos encontrado rayas.

# EL MOLAR

(FUENTE DEL TORO)

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3179,49	5	3179,50	Ca	15
3085,40	1	3085,44	Fe	1
47,09	2	47,14	Mn	2
20,74	3	20,76	Fe	3
08,99	2	09,08	Fe	3
00,96	2	00,96	Ca	2
2999,36	1	2999,34	Fe	1
97,45	2	97,41	Ca	3
94,41	4	94,43	Fe	6
83,56	4	83,57	Fe	6
47,61	4	47,66	Fe	5
36,34	2	36,37	Mg	3
2881,71	5 (i)	2881,70	Si	30
52,98	4 (d)	52,91	Na	6
33,26	3	33,21	Pb	10
02,79	5 (i)	02,82	Mg	200
02,25	1	02,29	Mn	1
01,19	3	01,20	Mn	4
2798,09	1	2798,10	Mg	2
95,66	5 (i)	95,64	Mg	200
83,05	4	83,08	Mg	20
81,56	4	81,51	Mg	20
79,99	5	79,95	Mg	30
78,40	4	78,40	Mg	20
76,88	4	76,82	Mg	20
56,32	4	56,33	Fe	5
55,70	5	55,73	Fe	6
50,12	5	50,14	Fe	6
37,02	4	37,04	Fe	5
2680,50	4	2680,46	Na	4
31,36	2	31,39	Si	3
28,28	5	28,29	Fe	6
14,30	5	14,26	Pb	50
11,88	5	11,87	Fe	6
2548,95	3	2548,95	Fe	4
45,95	3	45,98	Fe	4
41,02	3	41,06	Fe	4
35,72	3	35,69	Fe	4
29,84	2	29,84	Fe	3

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
29,11	2	29,11	Fe	2
28,54	5	28,60	Si	10
27,48	4	27,44	Fe	5
24,25	5	24,22	Si	10
22,87	5	22,86	Fe	6
19,28	5	19,30	Si	8
18,17	4	18,11	Fe	6
16,17	5	16,20	Si	15
14,43	5	14,43	Si	8
06,99	5	07,01	Si	10
2482,10	2	2482,11	Fe	3
46,29	4	46,30	Pb	15
35,30	4	35,27	Si	4
2382,19	5	2382,12	Fe	6

*Resumen de este espectro.*—Las 53 rayas en él estudiadas están distribuidas entre los siguientes elementos: Fe=24; Mg=9; Si=9; Ca=3; Mn=3; Pb=3; Na=2.

Como elementos nuevos figuran el Hierro, Manganesò y Plomo.

# VENTA DEL HOYO

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschzk		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3179,48	5	3179,50	Ca	15
59,10	4	59,01	Ca	10
3020,66	2	3020,64	Fe	3
2973,22	4	2973,24	Fe	5
2881,76	5	2881,70	Si	30
53,04	5(d)	53,00	Na	20
02,85	5	02,82	Mg	200
2795,64	5	2795,64	Mg	200
83,07	4	83,08	Mg	20
81,52	4	81,51	Mg	20
79,90	5	79,95	Mg	30
78,38	4	78,40	Mg	20
76,83	4	76,82	Mg	20
50,18	4	50,14	Fe	6
42,31	4	42,39	Fe	6
2680,52	3	2680,50	Na	20
52,55	2	52,56	Al	3
05,71	4	05,75	Mn	5
2599,94	1	2599,97	Mn	1
68,10	2	68,08	Al	20
40,90	3	40,97	Fe	4
28,62	5	28,60	Si	10
27,22	4	27,25	Fe	5
23,75	3	23,75	Fe	4
22,69	4	22,63	Fe	4
19,27	4	19,30	Si	8
16,26	5	16,20	Si	15
14,42	4	14,43	Si	8
06,97	5	07,01	Si	10
01,29	3	01,23	Fe	3
2489,60	3	2489,61	Fe	3
72,88	4	72,90	Fe	4
61,34	2	61,31	Fe	2

*Resumen de este espectro.*—De pocas rayas, hemos estudiado en él 33, así distribuidas: Fe=12; Mg=7; Si=6; Ca=2; Na=2; Al=2; Mn=2.

No han sido encontrados elementos no consignados en el análisis químico.

# BELASCOAIN

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3159,09	4	3159,01	Ca	10
3092,93	4	3092,98	Al	6
92,85	4	92,87	Al	6
58,44	1	58,47	Fe	1
57,24	3	57,27	Al	4
47,10	2	47,14	Mn	2
37,81	2	37,84	Fe	2
21,09	4	21,07	Fe	5
09,34	2	09,30	Ca	3
08,31	1	08,35	Mn	1
07,27	3	07,29	Fe	3
2999,71	1	2999,71	Ca	2
97,46	2	97,41	Ca	3
74,31	4	74,36	Fe	5
69,52	2	69,55	Sr	3
57,91	1	57,9	Fe	1
54,33	1	54,3	Fe	1
37,01	2	37,00	Mg	3
2881,78	5	2881,70	Si	30
52,19	5(m d)	52,25	Mg	500
02,85	5(i)	02,82	Mg	100
00,48	1	00,4	Fe	1
2798,16	1	2798,10	Mg	2
95,67	5(i)	95,64	Mg	200
83,10	3	83,08	Mg	20
81,52	3	81,51	Mg	20
79,97	5	79,95	Mg	30
78,41	3	78,40	Mg	20
76,84	3	76,82	Mg	20
51,20	1	51,22	Fe	1
44,40	1	44,39	Mn	1
42,80	1	42,83	Mn	1
37,66	2	37,61	Fe	2
36,81	1	36,8	Mg	1
34,03	2	34,00	Fe	3
20,83	4	20,89	Fe	6
19,36	3	19,39	Fe	4
2680,47	3 (d)	2680,46	Na	4
60,50	4	60,50	Al	20

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
12,88	1	12,94	Mn	1
2599,61	2	2599,57	Fe	3
98,86	1	98,86	Fe	1
75,54	4	75,56	Al	5
69,56	2	69,55	Sr	3
68,09	4	68,08	Al	20
35,57	3	35,60	Fe	4
29,57	2	29,55	Fe	3
28,61	5	28,60	Si	10
24,20	5	24,22	Si	10
23,17	4	23,20	Fe	5
19,29	4	19,30	Si	8
18,19	4	18,20	Fe	6
16,24	5	16,26	Si	10
14,50	4	14,48	Si	8
11,31	2	11,36	Fe	2
01,76	2	01,80	Fe	2
2497,98	4	2497,95	Bo	20
96,92	4	96,94	Bo	20
90,78	4	90,73	Fe	5
90,63	4	90,64	Fe	5
89,53	3	89,52	Fe	3
88,10	5	88,15	Fe	6
71,73	1	71,77	Sr	1
61,73	2	61,70	Fe	(-)
28,25	2	28,20	Sr	3
2398,79	3	2398,77	Fe	(-)
95,43	2	95,43	Fe	2

*Resumen de este espectro.*—67 es el número de rayas examinadas distribuidas entre los siguientes elementos: Fe=28; Mg=11; Al=6; Si=6; Mn=5; Ca=4; Sr=4; Bo=2; Na=1.

No hemos encontrado elementos nuevos.



# VILAJUIGA

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3159,04	5 (i)	3159,01	Ca	10
3020,66	3	3020,64	Fe	3
2995,06	2	2995,06	Ca	3
73,14	2	73,14	Fe	3
66,21	2	66,23	Fe	2
2881,78	5	2881,70	Si	10
53,08	4	53,00	Na	20
55,70	4	55,73	Fe	6
42,82	1	42,83	Mn	1
38,97	1	38,95	Mn	1
35,58	1	35,5	Fe	1
20,83	4	20,89	Fe	6
19,03	4	19,02	Fe	6
2652,54	2	2652,56	Al	3
31,36	3	31,39	Si	3
11,93	4	11,96	Fe	6
2599,40	4	2599,40	Fe	4
98,35	4	98,37	Fe	6
68,02	5	68,08	Al	20
85,82	4	85,87	Fe	6
28,58	5	28,60	Si	10
27,53	4	27,53	Fe	5
24,21	5	24,22	Si	10
22,85	4	22,86	Fe	6
19,29	5	19,30	Si	8
17,75	2	17,76	Fe	3
16,22	5 (i)	16,20	Si	15
14,48	5	14,43	Si	8
07,06	5	07,01	Si	10
2497,80	2	2497,80	Bo	20
96,82	2	96,84	Bo	20
89,60	2	89,61	Fe	3
89,58	2	89,52	Fe	3
87,35	1	87,37	Fe	1
75,14	3	75,13	Li	4
39,78	4	39,75	Fe	5
2398,67	1	2398,66	Ca	1
95,54	2	95,51	Fe	2
82,01	4	82,04	Fe	6

*Resumen de este espectro.*—El número de rayas examinadas ha sido 39, así distribuidas: Fe=20; Si=8; Ca=3; Mn=2; Al=2; Bo=2; Na=1; Li=1.

No hemos encontrado elementos nuevos.

# ALHAMA DE ARAGON

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3298,13	4	3298,12	Fe	5
90,92	3	90,98	Fe	4
48,18	3	48,21	Fe	3
3180,86	2	3180,86	Fe	3
79,49	3	79,50	Ca	5
59,04	5(d)	59,01	Ca	10
16,25	2	16,24	Fe	2
3097,08	5(i)	3097,08	Mg	20
93,13	5	93,14	Mg	20
91,18	4	91,20	Mg	20
41,79	1	41,75	Fe	2
27,78	2	27,7	Hg	3
25,20	2	25,28	Fe	2
21,79	5(m d)	21,7	Hg	200
20,17	1	20,13	Si	1
09,35	2	09,30	Ca	3
06,96	4	06,97	Ca	4
00,59	4	00,56	Fe	4
2997,40	3	2997,41	Ca	3
95,03	3	95,06	Ca	3
67,41	5(i)	67,48	Hg	200
66,28	2	66,23	Fe	2
39,61	2	39,60	Fe	(—)
37,86	5	37,80	Fe	5
29,75	3	29,70	Fe	3
2881,69	3	2881,70	Si	30
74,90	3	74,89	Fe	3
69,88	1	69,85	Fe	1
50,64	3	50,6	Fe	4
26,58	3	26,60	Fe	3
13,71	4	13,69	Zn	4
07,26	2	07,24	Fe	2
02,82	5	02,82	Mg	100
2798,11	2	2798,10	Mg	2
88,19	5	88,20	Fe	6
83,07	5	83,08	Mg	20
81,52	5	81,51	Mg	20
80,01	5(i)	79,95	Mg	30
78,38	5	78,40	Mg	20

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
76,83	5	76,82	Mg	20
72,34	2	72,35	Fe	2
68,59	1	68,6	Mg	1
62,01	4	62,03	Fe	5
56,46	1	56,50	Fe	(—)
36,78	1	36,8	Mg	1
35,59	3	35,56	Fe	4
34,09	3	34,10	Fe	3
26,09	2	26,04	Fe	2
24,87	1	24,85	Fe	2
23,64	5	23,67	Fe	6
22,05	2	22,04	Fe	2
11,94	2	11,93	Fe	2
06,62	4	06,64	Zn	10
2689,50	3	2689,5	Fe	3
80,50	4(d)	80,50	Na	20
79,14	4	79,17	Fe	6
67,06	3	67,05	Fe	4
36,48	3	36,45	Fe	3
2593,97	2	2593,96	Na	2
84,56	4	84,54	Fe	5
76,80	1	76,88	Fe	(—)
67,85	2	67,86	Fe	3
66,70	1	66,75	Fe	(—)
43,83	1	43,85	Na	1
41,94	1	41,93	Fe	1
40,91	4	40,97	Fe	4
36,77	3	36,72	Hg	30
35,16	3	35,15	Fe	3
27,55	4	27,53	Fe	5
24,20	5	24,22	Si	10
2463,79	2	2463,76	Fe	3
58,51	2	58,57	Fe	2
53,20	2	53,25	Fe	(—)
44,54	3	44,52	Fe	4
43,85	1	43,85	Na	1
2398,85	1	2398,85	Fe	(—)
90,24	1	90,26	Fe	( )
88,70	5	88,71	Fe	5

*Resumen de este espectro.*—Hemos estudiado 78 rayas así distribuidas: Fe=47; Mg=12; Ca=6; Na=4; Hg=4; Si=3; Zn=2.

Como elementos no consignados en el análisis químico, figuran el Mercurio y el Zinc, siendo sus rayas encontradas las de máxima intensidad.

# LANJARÓN

(MANANTIAL DE LA CAPUCHINA)

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3298,14	5	3298,12	Fe	5
32,78	4	32,77	Si	8
3181,48	2(d)	3181,43	Ca	3
59,06	5	59,01	Ca	10
3098,36	3	3098,30	Fe	4
93,11	3	93,14	Mg	20
92,83	3	92,87	Al	4
58,47	1	58,47	Fe	1
49,37	2	49,4	Fe	2
21,08	4	21,07	Fe	5
09,27	2	09,30	Ca	3
06,96	2	06,92	Ca	2
00,97	2	00,96	Ca	2
2997,49	3	2997,41	Ca	3
95,09	3	95,06	Ca	3
84,21	2	84,24	Co	2
70,69	2	70,64	Fe	3
48,71	1	48,79	Fe	2
38,62	2	38,70	Mg	3
2881,71	5	2881,70	Si	10
52,21	5(i)	52,25	Mg	500
13,64	1	13,60	Mn	2
02,84	5	02,82	Mg	100
01,25	4	01,20	Mn	5
2798,42	4	2798,37	Mn	5
95,66	5(i)	95,64	Mg	200
83,07	5	83,08	Mg	20
81,55	5	81,51	Mg	20
80,02	5(i)	79,95	Mg	30
78,42	5	78,40	Mg	20
76,86	5	76,82	Mg	20
21,87	2	21,82	Fe	(—)
2680,52	1(d)	2680,50	Na	2 (R)
31,41	2	31,39	Si	3
17,23	1	17,24	Fe	2
13,62	1	13,65	Mn	1
05,77	3	05,78	Mn	4
2599,40	3	2599,40	Fe	4
98,43	5	98,46	Fe	6

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
93,95	1	93,98	Na	2
85,78	2	85,74	Fe	(—)
75,51	4	75,56	Al	5
64,11	1	64,14	Co	2
49,60	1	49,57	Fe	(—)
46,03	3	46,07	Fe	4
25,99	2	25,95	Fe	(—)
23,62	4	23,66	Fe	4
22,65	3	22,63	Fe	4
19,30	4	19,30	Si	8
16,18	5	16,20	Si	15
14,42	4	14,43	Si	8
12,25	1	12,23	Na	1
07,06	5	07,01	Si	10
01,50	2	01,48	Fe	2
2497,79	4	2497,77	Fe	4
96,65	4	96,63	Fe	4
2398,82	1(d)	2398,85	Fe	(—)

*Resumen de este espectro.*—Hemos estudiado en él 57, rayas distribuidas entre los siguientes elementos: Fe=21; Mg=10; Si=7; Ca=7; Mn=5; Na=3; Al=2; Co=2.

Como elementos no consignados en el análisis químico de estas aguas figuran el Cobalto y Sílice.

# LA MUERA DE ORDUÑA

Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
3286,74	5	3286,76	Fe	6
3179,48	5	3179,50	Ca	15
59,08	4	59,01	Ca	10
3097,05	2	3097,08	Mg	20
92,96	4	92,98	Al	6
82,26	5 (i)	82,30	Al	500
60,08	1	60,04	Al	1
57,25	3	57,27	Al	4
47,61	4	47,60	Fe	6
37,47	3	37,51	Fe	4
21,01	4	21,07	Fe	5
09,27	3	09,30	Ca	3
06,98	3	06,97	Ca	4
01,03	4	01,07	Fe	5
2999,75	2	2999,74	Ca	2
97,42	2	97,41	Ca	3
94,99	2(d)	95,06	Ca	3
83,54	4	83,57	Fe	5
73,09	4	73,13	Fe	5
70,52	1	70,50	Si	1
66,93	4	66,90	Fe	6
54,00	3	54,06	Fe	4
47,84	3	47,88	Fe	5
43,71	2	43,73	Fe	2
36,35	3	36,37	Mg	3
2881,67	5	2881,70	Si	10
52,99	5 (m d)	53,00	Na	20
13,58	2	13,60	Mn	2
02,81	5 (i)	02,82	Mg	200
2798,05	2	2798,10	Mg	2
95,60	5 (i)	95,64	Mg	200
83,10	4	83,08	Mg	20
81,51	4	81,51	Mg	20
80,09	5	79,95	Mg	30
78,48	4	78,40	Mg	20
76,83	4	76,82	Mg	20
50,16	3	50,14	Fe	4
44,08	4	44,06	Fe	5
37,42	4	37,40	Fe	5



Observación en el espectro problema		Descripción de Exner y Haschek		
Longitud de onda en U. A.	Intensidad relativa	Longitud de onda en U. A.	Atribución	Intensidad
35,59	3	35,56	Fe	4
33,75	1	33,7	Mg	1
20,91	4	20,89	Fe	6
19,00	5	19,02	Fe	6
2680,52	3 (d)	2680,50	Na	20
14,03	2	14,05	Fe	3
2599,44	4	2599,40	Fe	4
84,38	2	84,41	Mn	2
49,64	4	49,61	Fe	4
45,98	4	45,98	Fe	4
40,92	4	40,97	Fe	4
35,55	3	35,60	Fe	4
29,16	2	29,11	Fe	2
28,55	5	28,60	Si	10
27,50	5	27,53	Fe	3
24,22	5	24,22	Si	10
22,89	5	22,86	Fe	6
19,31	4	19,30	Si	8
16,22	5	16,20	Si	15
14,45	4	14,43	Si	8
10,90	4	10,93	Fe	5
07,00	5	07,01	Si	10
01,13	3	01,14	Fe	3
2491,27	4	2491,25	Fe	4
90,76	4	90,73	Fe	5
84,15	5	84,19	Fe	5
78,41	1	78,41	Si	1
72,92	4	72,90	Fe	4
61,80	3	61,87	Fe	3
2398,51	3	2398,53	Al	3

*Resumen de este espectro.*—Han sido estudiadas 69 rayas, distribuidas como sigue: Fe=33; Mg=11; Si=9; Ca=7; Al=5; Na=2; Mn=2.

No hemos encontrado ningún elemento nuevo como tampoco ninguna raya perteneciente a los elementos Litio, Estroncio y Arsénico, que se consignan en el análisis químico de estas aguas fuertemente cloruradas.

**Resumen total:** Las rayas analizadas en los espectros de las diez aguas estudiadas alcanzan el número de 543, las que confrontadas con las tablas de Exner y Haschek, conforme a su longitud de onda e intensidad quedan repartidas entre los siguientes elementos:

Hierro.....	— Fe	— =	246	rayas.
Magnesio.....	— Mg	— =	87	»
Silicio.....	— Si	— =	61	»
Calcio.....	— Ca	— =	42	»
Manganeso. . .	— Mn	— =	27	»
Aluminio.....	— Al	— =	20	»
Sodio.....	— Na	— =	18	»
Cromo.....	— Cr	— =	13	»
Cobalto.....	— Co	— =	9	»
Mercurio.....	— Hg	— =	4	»
Estroncio.....	— Sr	— =	4	»
Boro.....	— Bo	— =	4	»
Plomo.....	— Pb	— =	3	»
Zinc.....	— Zn	— =	2	»
Níquel... ..	— Ni	— =	2	»
Litio.....	— Li	— =	1	»

Total = 543 rayas.

Como hemos dicho anteriormente fueron encontrados como elementos nuevos que no aparecen consignados en los análisis químicos de las aguas respectivas los siguientes:

Mondariz = *Cromo*.

Panticosa = *Cromo y Cobalto*.

Cucho = *Hierro, Cromo, Níquel y Cobalto*.

El Molar = *Hierro, Magnesio y Plomo*.

Alhama de Aragón = *Mercurio y Zinc*.

Lanjarón (Capuchina) = *Silice y Cobalto*.

Ha resultado, pues, negativa la investigación de elementos nuevos en las aguas de Belascoaín, Vilajuiga, Orduña y Venta del Hoyo.

Los metales alcalinos del primer grupo, Sodio, Litio y Potasio, especialmente este último, aparecen en las tablas con muy escasas rayas, tanto en número como en intensidad de las mismas; su poder de absorción es muy grande, debilitando y aun haciendo desaparecer rayas pertenecientes a otros elementos.

De aquí el que no aparezca en nuestros espectros ninguna raya del citado elemento, ni otras pertenecientes a cuerpos citados en el análisis químico tales como el Estroncio y el Arsénico en las aguas de Orduña, a lo cual también contribuye la escasez de rayas que en la región ultravioleta poseen estos elementos. Cosa muy análoga ocurre con el elemento Litio, del cual sólo hemos podido identificar una raya en el espectro perteneciente al agua de Vilajuiga.

En cuanto a otros elementos también citados en el análisis químico como el Fósforo y el Rubídeo carecen de rayas en esta región.

De todo lo expuesto en las páginas precedentes deducimos las siguientes

## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> El análisis espectral con los aparatos de arco, constituye un excelente medio, hoy día único, para investigar en las aguas minero-medicinales elementos químicos que éstas contienen en proporciones indosificables.

2.<sup>a</sup> Basta la presencia de una sola raya en el espectro, siempre que sea la de máxima intensidad, para poder diagnosticar el elemento que la dió origen.

3.<sup>a</sup> Por el citado método de investigación, hemos encontrado los elementos siguientes: Cromo, en las aguas de Mondariz; Cromo y Cobalto en las de Panticosa; Hierro, Cromo, Níquel y Cobalto en las de Cucho; Hierro, Manganeso y Plomo, en las de El Molar; Mercurio y Zinc en las de Alhama de Aragón; y, Silíce y Cobalto en las de Lanjarón, los cuales no aparecen consignados en los respectivos análisis químicos de estas aguas.

4.<sup>a</sup> Los metales que en pequeñísimas dosis acompañan a las aguas minerales, contribuirían a producir determinados efectos catalíticos análogos a los efectos de los fermentos orgánicos. De ahí su importancia fisiológica.

5.<sup>a</sup> Los citados elementos indudablemente toman parte en la diferenciación existente entre un agua minero-medicinal natural y otra preparada artificialmente siguiendo el análisis químico dado a la primera.

6.<sup>a</sup> Estos elementos han de tener cierto papel en la explicación de la obra de conjunto del modo de actuar de las aguas minerales.

7.<sup>a</sup> Siendo muy probable, —nadie demostró lo contrario—, que cuerpos semejantes a los que la espectrografía nos revela existan normalmente en el organismo, su falta ha de dar origen a ciertos trastornos. Si con el uso de las aguas que los contienen el organismo los incorpora habremos suprimido el origen de los mismos.

8.<sup>a</sup> Por lo tanto, los elementos citados no obstante la proporción infenitesimal en que en las aguas minerales se hallan, tienen cierta importancia clínica. Su conocimiento es de interés.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Manual de Hidrología Médica: Dr. H. Rodríguez Pinilla.—1925.
- (2) Análisis espectral de ocho aguas minero-medicinales de España: M. del Castillo.—Anales de la Sociedad española de Hidrología.—Tomo XXXIV.
- (3) Anályse spectrale: Georges Salet.
- (4) Introduction a l'Etude de la Spectrochimie: G. Urbain.
- (5) Experimentos terapéuticos con sales metálicas: L. E. Walbum.—R. G. de Medicina y Cirugía.—Tomo V.
- (6) Análisis espectral de un meteorito.—Análisis espectral de las aguas de Molinar de Carranza: M. Martínez.—Risco, 1924-1925.
- (7) Spectre du Fer: M. M. H. Buisson et Ch. Fabry.
- (8) Handbuch der Spectroscopie: H. Kayser.—Tomos IV y V.

3100,00

Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

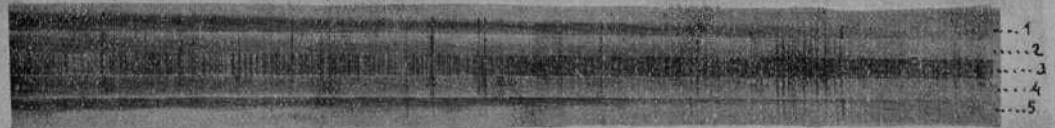


Fig. 4.

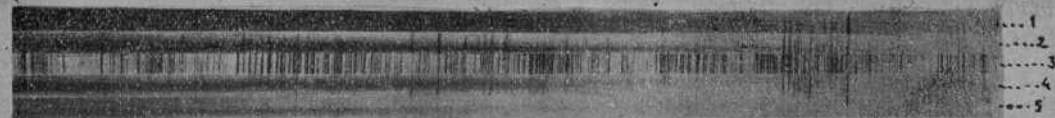


Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 1=Espectro del Hierro.

Fig. 2 = 1: Carbono. 2: Esp. del residuo de las aguas de Lanjaron.—3: Hierro.—4: Esp. del residuo de los aguas de Alhama de Aragón.—5: Carbono.

Fig. 3 = 1: Esp. del residuo de las aguas de Venta del Hoyo.—2: Hierro.—3: Esp. del residuo de las aguas de La Muera de Orduña.—4: Carbono.

Fig. 4 = 1: Carbono.—2: Esp. del residuo de las aguas de El Molar.—3: Hierro.—4: Esp. del residuo de las aguas de Mondariz.—5: Carbono.

Fig. 5 = 1: Carbono.—2: Esp. del residuo de las aguas de Belascoain.—3: Hierro.—4: Esp. del residuo de las aguas de Vilajuiga.—5: Carbono.

Fig. 6 = 1: Carbono.—2: Esp. del residuo de las aguas de Panticosa.—3: Hierro.—4: Esp. del residuo de las aguas de Cucho.—5: Carbono.

184

Efectuado el grado de Doctor el día 28 de Junio de 1926, fué calificada esta memoria de *Sobresaliente*, habiendo sido juzgada por el siguiente tribunal: Drs. D. Tomás Maestre, D. Laureano Olivares, don Pedro Mayoral, D. Julio Toledo y D. Manuel García de Castro.





