

SOCIEDAD DE OCEANOGRAFIA DE GUIPÚZCOA

NOTAS

SOBRE EL ESTUDIO QUÍMICO DEL AGUA DE MAR

EL agua de mar contiene en disolución gran número de sales, una de ellas, el cloruro de sodio o sal marina, existe en gran cantidad. Si tomamos un litro de agua del Atlántico, encontraremos aproximadamente:

Cloruro de sodio	27,37 gramos.
Cloruro de magnesio	9,6 »
Sulfato de magnesio	6,5 »

Existen, además, otras como por ejemplo el sulfato de calcio, carbonatos y bromuros diversos, etc., pero en pequeñas cantidades.

El poder disolvente del agua marina es enorme y poco a poco va aumentando el número de los cuerpos conocidos que contiene. Hay dos procedimientos para averiguar las pequeñas cantidades de elementos que disuelve, uno el químico y otro indirecto biológico que consiste en estudiar la composición de los seres marinos, algunos de los cuales tienen cuerpos raros que sólo han podido obtener del mar. Así encontramos manganeso y arsénico en algunas algas (1), cobre en algunos animales, etc.

Hay también en el agua de mar gases disueltos, sobre todo nitrógeno, oxígeno y ácido carbónico. El ácido sulfhídrico que se encuentra a veces tiene un carácter local, siendo debido a la descomposición de

(1) Henry Marcelet. «L'arsénic et le manganèse dans quelques végétaux marins». *Bull. Inst. Océan.*, núms. 258 y 265, año 1913.

materias orgánicas. El aire existe en gran cantidad, variable con la temperatura, así a 0º disuelve el agua de mar 28^{cc} de aire y solamente 17^{cc} a 20º.



Los datos que nos interesa conocer respecto al agua de mar, son: su *peso específico* o relación entre el peso de la unidad de volumen de agua a t^o y el peso a t^o del mismo volumen de agua destilada. Representaremos, pues, el peso específico por el símbolo S_4^t . Si nos referimos al agua destilada a 4º C., que se toma como tipo, tendremos la densidad S_4^t .

No habiendo fijado el valor de t en los convenios internacionales, ha sido variable, según los observadores: así por ejemplo, a bordo del Challenger, buque inglés con el cual se hizo una de las primeras y más honrosas campañas oceanográficas, tomaron $S_{15,56}^{15,56}$; en la expedición del Voringen $S_{17,5}^{17,5}$, el *Meteorological Office*, de Londres, $S_{15,56}^{15,56}$, etc. Esto ha hecho difícil la unificación de los resultados, aunque modernamente, gracias a la gráfica Construida por Thoulet (1) y a las tablas de Knudsen (2), se puede pasar fácilmente de la densidad tornada a una temperatura, a la que tendría la misma agua a otra temperatura distinta.

Modernamente se ha renunciado a esas temperaturas arbitrarias que no tienen interés y complican la cuestión y se dan sólo las características estática S_4^o y dinámica S_4^θ del agua. Este valor es el que más utilidad tiene por ser el que nos indica las condiciones que tenía el agua en el seno del mar donde la recogimos. Thoulet (3) es un gran defensor del valor dinámico al que da el símbolo $n S_4^\theta$ que expresa, el peso de 1 litro, unidad de volumen, del agua de mar estudiada, pero en las condiciones en que estaba cuando se la capturó, es decir, cuando era un elemento activo. En el símbolo $n S_4^\theta$, n indica la profundidad en metros a la que fué recogida dicha agua, θ la temperatura que poseía *in situ*, comparada al peso de 1 litro de agua destilada, a la presión normal y a 4º C. Se comprende que en el laboratorio no podemos analizarla en las mismas condiciones que tenía en el mar, lo que

(1) J. Thoulet. «Determination de la densité de l'eau de mer (voyage du S. I. Belgica en 1897-1898-1899). Anvers, 1902.

(2) Martin Knudsen. «Hydrographische Tabellen».

(3) J. Thoulet. «Instruments et opérations d'océanographie pratique», 1908.

se hace es trasladar los datos obtenidos a las condiciones que presentaba cuando se la capturó.

En 1899, en una Conferencia internacional celebrada en Estocolmo para el estudio del mar, se acordó el plan de trabajos hidrográficos y biológicos que deben ejecutarse en el Atlántico y mares del Norte de Europa (1). Entre las resoluciones tomadas están las siguientes:

«En cada punto y a todas las profundidades en las cuales haya observado la temperatura, se recogerá una muestra de agua para determinar su salinidad y densidad. Se llama salinidad al peso total en gramos de las materias disueltas en 1.000 gramos de agua.

»Por densidad se comprende el peso en gramos de 1cc de agua a la temperatura in situ θ° , es decir, el peso específico in situ en relación con el agua de mar a la temperatura de 4°C . ($= S_4^\theta$).

»Para la determinación de la salinidad y de la densidad, se podrán emplear métodos físicos o químicos, siempre que se determine la salinidad con una exactitud de 0,05 por mil y la densidad con una exactitud de 0,00004.

»La determinación de estas constantes podrá basarse en el análisis químico de los halógenos por pesadas o líquidos titulados o bien en la determinación física del peso específico por la balanza hidrostática, el picnómetro o los hidrómetros, siempre que las medidas se tomen de manera que se supriman los errores debidos a efectos térmicos, de capilaridad, de viscosidad, etc.

»El análisis químico se comprobará por métodos físicos y las determinaciones físicas por análisis químicos de la manera siguiente: De toda colección de muestras analizadas se elegirán tres por lo menos y se mandarán a la Comisión Central. A la vuelta serán remitidas muestras tipos. Por el término de agua tipo se entiende las muestras de agua de mar filtrada cuyas propiedades físicas y químicas son conocidas, con la mayor precisión posible, gracias a análisis y cuya descripción se manda a todos los laboratorios acompañando a la muestra. Si se trata de los halógenos, las muestras de agua deberán ser comparadas con el agua tipo con ayuda de métodos analíticos.

«El peso específico deberá estar representado en las tablas por el símbolo S_4° .

(1) Conférence internationale pour l'étude de la mer. Stockholm, 1899. The Scottish geographical magazine, vol. XVI, no 5, mai 1900. Traducción de J. Thoulet, Bull. Soc. Geogr. Comm., de Bourdeaux, 27^e année, nos 2, 3 y 4.

»La relación entre la cantidad de halógenos deberá ser cuidadosamente estudiada por medio de una revisión experimental de las tablas trazadas por Knudsen (Jugolf. Exp. 37) las tablas trazadas por Makaroff, Krümmel y otros, que dan la relación entre el peso específico y la densidad y la salinidad, tiene también necesidad de una urgente revisión experimental.»

En otra reunión más moderna (1) trataron extensamente de los procedimientos de recolección de las muestras de agua, recomendando, para pequeñas profundidades, las botellas aisladoras y para profundidades mayores la botella Richad, y de los procedimientos de análisis recomendando el indirecto de cloruración para la densidad y otros varios para el estudio de los gases.

PROCEDIMIENTOS DE CAPTURA DEL AGUA DE MAR

Si se trata de agua de mar de la superficie bastará con cogerla con un balde y medir rápidamente la temperatura y mejor aun hacer su análisis antes de que se modifiquen sus condiciones.

La captura de agua de profundidad exige ya aparatos especiales, que, a pesar de sus formas variadas, se denominan botellas. Aunque existen muchos modelos todas ellas bajan abiertas, de manera que el agua circula libremente por su interior, y al llegar a la profundidad deseada se cierran por diversos procedimientos. Así en algunas, como la de Meyer, la de Mill, etc., se produce el cierre al chocar la botella con el fondo; estas botellas, sin embargo, han sido modificadas posteriormente para poder ser cerradas por medio de mensajeros. En otras son hélices las que, girando en distinto sentido durante el ascenso que en el descenso, obturan las aberturas. Finalmente, en las más modernas es un mensajero o peso, que resbala siguiendo al cable, el que produce el cierre,

Los inconvenientes mayores que presentan algunas botellas y que pueden existir en modelos de todos los sistemas son: el que la botella no bascule, es decir, que no sufra una inversión al cerrarse; esta inver-

(1) L. G. Sabrou. «Rapport sur la reunion des assistants hydrographes à Copenhague et sur les méthodes d'analyse en usage dans les Laboratoires du Conseil international permanent pour l'exploration de la mer». *Bull. Mus. Océan. Monaco*, no 22, año 1904.

sión es necesaria para poder añadir a la botella un termómetro que mida la temperatura del agua, pues todos los modelos modernos necesitan sufrir una inversión para registrar la temperatura. Otro inconveniente muy grave estriba en que las aberturas de la botella sean de pequeño diámetro; deben tener el diámetro igual al del interior, pues como al descender abiertas el agua que las llena ha de ser la misma que las rodea, si tuvieran las aberturas de los extremos de pequeño diámetro la circulación interior sería insuficiente y no estaría la botella llena del agua que la envolvía, sino que conservaría aún gran cantidad de la capturada en capas superiores.

Hay otros inconvenientes especiales de ciertos modelos de botellas; así, por ejemplo, en la de hélice uno de los mayores es el no poder saber la profundidad exacta a la que se ha producido el cierre a causa de necesitar las hélices dar varias vueltas antes de tapan los orificios. Las de percusión que aislan el agua al chocar con el suelo, no sirven para profundidades intermedias.

Veamos ahora algunos modelos :

Botella de Meyer (Fig. 1).—Está formada por un cilindro hueco, con grandes aberturas en sus extremos y atravesado por cuatro varillas a lo largo de las cuales puede resbalar. En su posición de descenso está sostenida por una cuerda que pasa por un gancho mantenido en posición conveniente gracias a la tensión del cable. Cuando la botella se apoya en el fondo cesa dicha tensión, se suelta la cuerda y el cilindro resbala por las cuatro varillas hasta que es detenido por dos tapones que obturan sus extremos antes abiertos, aprisionado así una muestra de agua. Se remonta en esa posición y al llegar a bordo se saca el agua abriendo la llave que tiene en el tapón inferior. Esta botella, mediante un sencillo dispositivo, puede funcionar con mensajero pudiendo servir entonces para profundidades intermedias, sin necesitar tocar el fondu. Inventada y utilizada en 1872 por el Dr. Meyer, de la Comi-

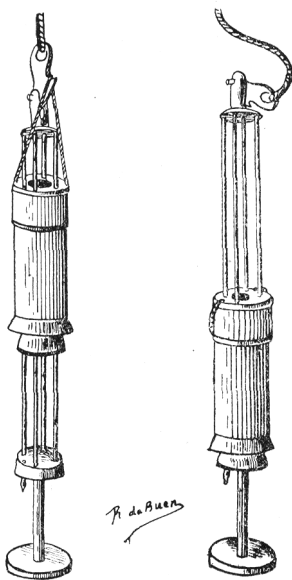


Fig. 1. Botella de Meyer.
Descendiendo. Ascendiendo.

sión de Kiel, hoy día ya no se emplea por su peso excesivo y por no poder añadirla un termómetro de inversión.

Botella de Wille (1). (Figura 2)—Consta, como muestra la figura, de un grueso tubo arrollado en espiral y abierto en sus dos extremos al descender; mientras que durante el ascenso se cierra gracias a dos hélices que lleva, una en la parte superior y otra en la inferior. Fué empleada a bordo del *Voringen*. Tiene la ventaja de que captura una gran cantidad de agua y además que las aberturas de sus extremos son de gran diámetro, lo que asegura una buena circulación; pero hoy día no se emplea por su enorme peso, y porque no se le puede añadir termómetro de inversión ni saber la profundidad exacta a la que se obtiene el agua, pues exige cerca de quince metros de ascenso para cerrarse.

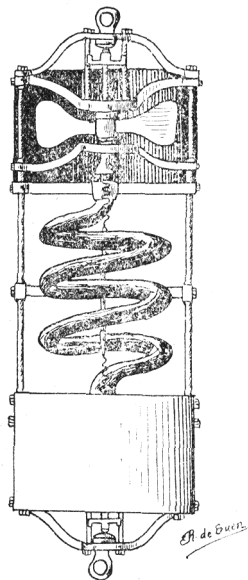


Fig. 2. Botella de Wille.

Su parte superior ha sido abierta para mostrar el mecanismo de cierre.

un mal funcionamiento y por ser de inversión, lo que permite acoplarla un termómetro.

Botellas aisladoras. —Existen varios modelos de botellas aisladoras en las que se trata de evitar el que el agua capturada se caliente durante el ascenso y llegue a la misma temperatura que tenía en la profundidad en la que se capturó. Hay varios modelos como la de Pettersson-

Botella Richard (2). (Figura 3)—Es una botella de cobre, fija a un bastidor por un eje *E* alrededor del cual puede bascular. Cuando desciende va abierta en sus dos extremos, pero al llegar a la profundidad deseada se manda por el cable un mensajero que, obrando sobre una palanca *P* existente en la parte superior de la botella, la pone en libertad y la hace bascular; al invertirse se cierra y en esa disposición se remonta hasta la superficie. A esta botella acompaña un termómetro *T*. Es la más cómoda por su poco peso, por su sencillez, que imposibilita

(1) Publicaciones del *Voringen*.

(2) Richard, «L'océanographie».

Nausen, la de Nausen-Ekman, etc. Todas ellas son muy complicadas y pesadas, lo que las hace de difícil uso. Sería de gran utilidad el resolver este problema, pues permitiría averiguar inmediatamente que llegara el agua a bordo, su densidad a la temperatura que tenía en el fondo, suprimiendo así cálculos molestos.

MEDIDA DE LA DENSIDAD

Se puede medir la densidad por distintos procedimientos; enumeraré rápidamente los más importantes.

Areómetros.—Son flotadores de cristal lastrados con mercurio, plomo u otro cuerpo pesado; que penetran tanto más en el agua cuanto menor es su densidad. Se introducen en el líquido que se estudia y se lee, en una graduación que tienen en la parte superior, muy estrechada, el número que coincide con el nivel del líquido.

En el manejo del areómetro deben tomarse las precauciones siguientes (1):

No se debe tocar el areómetro con los dedos, pues la grasa que quedara adherida a su superficie modificaría el resultado.

Se debe secar el areómetro con papel de filtro blanco, de buena calidad y bien seco. De cuando en cuando se lavará con alcohol.

No se deben mojar nunca con agua de mar los pesos adicionales que acompañan a los modelos de peso y volumen variables.

Hay que tener cuidado de que la temperatura del agua, en la pro-

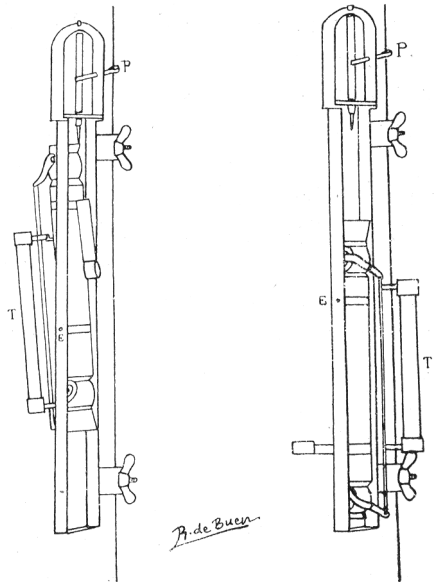


Fig. 3. Botella Richard.

Durante el descenso. Durante el ascenso.

(1) J. Thoulet y H. Arctowski. «Océanographie. Rapport sur les densités de l'eau de mer». Expedition antarctique belge, 1902.

beta, sea igual en todas las capas, para lo cual la removeremos con un agitador antes de la medida.

Deben evitarse las burbujas de aire junto al areómetro.

Antes de hacer la medida debe lavarse la probeta con una cierta cantidad del agua que se va a estudiar.

Hay distintas clases de areómetros, pero los más empleados son los de peso y volumen variables. Entre ellos se encuentra el de Buchanau, utilizado a bordo del *Challenger*. Es de uso comodísimo, pues basta uno para medir todas las densidades posibles. Está formado por un cilindro de cristal hueco, lastrado con mercurio en su parte inferior y estrechado en su extremo superior formando un vástago delgado, en el cual está señalada la graduación, y en cuya cima se colocan pesos adicionales cuando las densidades son elevadas.

Los alemanes y noruegos utilizan aerómetros de peso constante y volumen variable. Son muy exactos, pero presentan el grave inconveniente de que cada uno sólo puede medir densidades reducidas, por lo cual hacen falta cinco o diez, según los modelos, para obtener todas las densidades posibles.

Hay, finalmente, algunos modelos de inmersión total: podemos citar como ejemplo el de Thoulet y Chevallier (1). que tiene por objeto principal poder medir exactamente la densidad del agua de mar con sólo un pequeño volumen de ésta; evitando así el grave inconveniente de los otros areómetros que exigen bastante mayor cantidad de agua que la que se captura con las botellas corrientes. Está formado por un flotador de forma ovoidal, lastrado con mercurio y que lleva en su parte superior un hilo de platino doblado varias veces horizontalmente, para permitir colgarle pesas. Se maneja introduciéndolo en el agua de mar en la cual flota; añadiendo entonces pesos hasta conseguir su equilibrio en el seno del agua.

Método de la conductibilidad eléctrica (2).—Un físico francés, Lé-nard, pensó en servirse de la electricidad y del teléfono para medir la densidad del agua de mar. Sabido es que el agua dulce conduce mal la electricidad, pero si tiene en disolución sales metálicas, aunque sea en cantidad insignificante, la corriente pasa y tanto mejor cuanto mayor

(1) J. Thoulet y Chevallier. «Mesure des densités d'eau marines par flotteurs totalement immergés».

(2) G. Clec-Rampal. «La Mer».

sea la cantidad de sales. Este procedimiento presenta una ventaja muy grande y es que no hace falta coger el agua, pues puede medirse directamente en el mar.

Método del índice de refracción. —Preconizado por A. Berget, está basado en que dicho índice varía con la densidad y la temperatura. No hay aún un modelo que satisfaga. Por su comodidad, si existiera uno de gran exactitud; resolvería el problema de la medida de la salinidad.

Método del picnómetro. —Se pesa el picnómetro (que es un frasco de volumen determinado) lleno de agua destilada a 4°, obteniendo así un peso que podemos representar por P' y que nos sirve para todas las operaciones. Si queremos medir la densidad de un agua de mar, llenamos con ella el picnómetro y lo pesamos a una temperatura t°, obteniendo su peso P. La diferencia $\frac{P}{P'}$ o sea S_{4}^{t} , es la densidad buscada. Se suele utilizar el hielo fundente haciendo t°=0°, con lo cual se obtiene el valor estático del agua S_{4}^{θ} .

Método indirecto por cloruración (1). —Este método está fundado en la relación constante existente entre las cantidades de los halógenos disueltas en el agua de mar. Luego se puede en función del cloro (de los demás halógenos no se habla por presentarse sólo en cantidades insignificantes) averiguar la densidad gracias a tablas especiales calculadas para este objeto (2).

Los aparatos que se utilizan para la determinación del cloro en el agua de mar son: una bureta y una pipeta. Existen modelos especiales para esta clase de análisis, siendo los más empleados los de Knudsen.

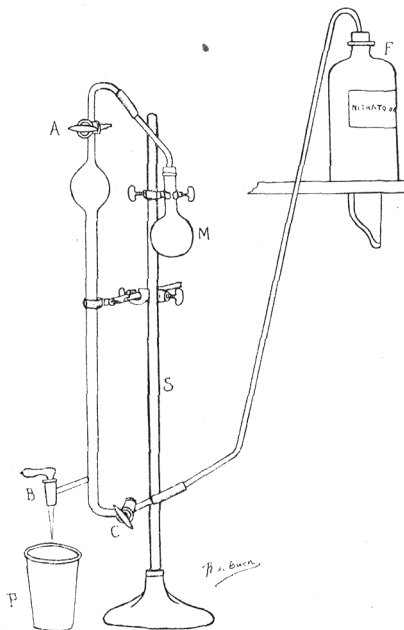


Fig. 4. Bureta Knudsen.

(1) Rafael de Buen. «El Museo Oceanográfico de Mónaco y los trabajos en él realizados en 1910». Anales de la Junta para ampliación de estudios, t. V, Memoria 5.^a

(2) Martin Knudsen. «Hydrographische Tabellen».

Antes de hablar de la marcha de la experiencia, describiré estos aparatos explicando luego la manera de preparar los reactivos necesarios que son soluciones acuosas de nitrato de plata y de cromato potásico.

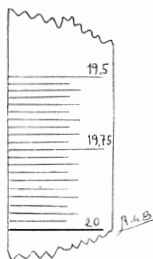


Fig. 5. Trozo de escala de la bureta.

Como muestra el dibujo, es ésta una bureta de tres llaves, una C por la cual la llenamos del reactivo utilizado, que es una solución acuosa de nitrato de plata; otra A que puede hacer comunicar, o bien la parte inferior a ella, de la bureta con la superior, o la parte inferior de la bureta con el exterior. La otra llave B sirve para desalojar de la bureta la solución de nitrato necesaria. Está graduada con el cero arriba, de manera que se hace la lectura de arriba a abajo. Tiene la bureta una graduación especial (figura 5) marcada en la figura; en ella cada cuatro divisiones valen 0,1, cada dos divisiones 0,05 y cada división, por lo tanto, 0,025. Así un agua que necesitara nitrato hasta tres líneas por debajo del 19,5, tendría una cantidad de cloro igual a 19,575.

Pipeta Knudsen. (Figura 6.)—Es una pipeta que tiene una llave en su parte superior, la cual permite hacer comunicar a la parte inferior, a ella, de la pipeta con la superior, o a la parte inferior con el exterior; también puede cerrarse por completo. Su extremo inferior afilado, tiene gran longitud con el fin de poderlo introducir en las botellas en que se guardan las muestras de agua y recoger ésta. En la parte superior se ensancha formando una ampolla que evita, al absorber, que penetre líquido en la boca.

Preparación de la solución de nitrato de plata.—Ante todo hay que servirse de nitrato purísimo y de agua bien destilada; para tener más seguridad en mis análisis, acostumbro a bidestillar el agua que recibo como destilada, poniendo permanganato en el matraz en que se la evapora.

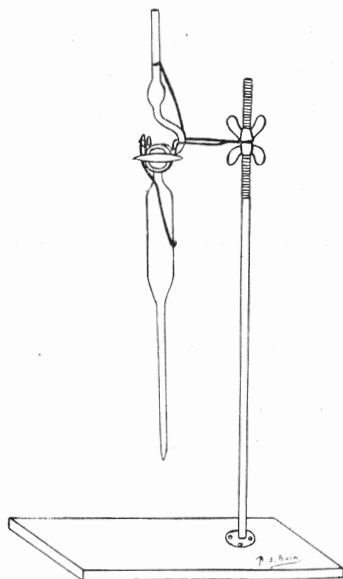


Fig. 6. Pipeta Knudsen.

Las proporciones son:

Agua destilada	4.128 gr.
Nitrato de plata	162 »

La solución debe hacerse cuidadosamente, pesando lo más exactamente posible el nitrato y midiendo el agua con buenos matraces valorados. Como la luz ataca al nitrato, se le debe guardar en frascos de color rojo y aun es conveniente meterlo en cajas pintadas en negro y guardarlas a cubierto de luz directa del sol.

Preparación de la solución de cromatopotásico. — Necesita menos cuidado que la del nitrato, porque el cromato potásico sólo nos sirve de reactivo indicador; de todas maneras siempre es conveniente hacer lo más exactamente posible.

Las proporciones son:

Agua destilada	100 gr.
Cromato potásico neutro	8 »

Preparación de la bureta y pipeta para el análisis. — Antes de montar la bureta y la pipeta hay que tener cuidado de que estén perfectamente limpias; pero no basta con un lavado ordinario sino que es necesario el empleo de un líquido que ataque a las partículas que puedan haber quedado adheridas a sus paredes interiores. Para ello llenamos la pipeta y la bureta de una mezcla de bicromato potásico y ácido sulfúrico, dejándolas así cierto tiempo; luego las lavamos abundantemente con agua común y después con agua destilada. Secamos perfectamente quitando las llaves y colocndo en sus agujeros papeles de filtro que, además de recoger el agua que resbala por las paredes, no dejan entrar el polvo. Ya seco todo colocamos las llaves, pero como son esmeriladas funcionan con dificultad, necesitando utilizar un mastic que facilite sus movimientos. Se puede emplear la fórmula siguiente:

Caucho	7 partes.
Vaselina blanca	3 »
Parafina	1 »

Se coloca en las llaves una pequeña cantidad de este mastic, y se las hace girar hasta que se haga transparente, teniendo cuidado de que no penetre nada en el interior de la bureta o pipeta.

Después procedemos a montar los aparatos colocándolos en la po-

sición que marcan las figuras 4 y 6, quedando así todo dispuesto para el análisis.

Marcha que se debe seguir para determinar el cloro. —Primeramente llenamos la bureta de solución de nitrato abriendo para ello la llave C (figura 4), cerrando la B y colocando la A de manera que haga comunicar la parte inferior de la bureta con la superior. Cuando el nitrato pasa de la llave A, cerramos la C y luego modificamos la A, haciéndola comunicar la parte inferior de la bureta con el exterior.

Cogemos después la pipeta y colocamos su llave en la posición en que hace comunicar su parte inferior con la superior. Metemos el extremo inferior, aguzado, en el frasco que contiene el agua de mar que queremos analizar y absorbemos; cuando el agua pasa de la llave, la cerramos sin que establezca comunicación alguna.

Entonces llevamos la pipeta encima de un vaso de precipitado P (figura 4) y abriendo la llave de manera que establezca la comunicación de la parte inferior con el exterior, la vaciaremos desde la llave hasta su extremo inferior. En el vaso de precipitado que ya contiene el agua de mar, echamos, con una pipeta ordinaria, unas seis gotas de la solución de cromato potásico que dará una coloración amarilla al agua que vamos a analizar.

Cogemos el vaso de precipitado y lo llevamos debajo de la llave B (figura 4) de la bureta y abriéndola irá cayendo la solución de nitrato desde la parte inferior de la llave A que, por lo tanto, establece el cero de la escala que resulta así exactísimo.

El nitrato que va cayendo se combina con los halógenos del agua de mar, con el cloro podemos decir, puesto que el bromo, iodo, etc., existen sólo en cantidades muy pequeñas, formando cloruro de plata blanco que se va depositando en el fondo. Para que se reparta bien el nitrato que va cayendo, removeremos; con un agitador, el contenido del vaso de precipitado. Cuando todo el cloro esté combinado con el nitrato de plata, éste comenzará a reaccionar con el cromato potásico, cambiando la coloración amarilla del agua por otra rojiza; entonces terminamos la operación y hacemos la lectura. El cromato, como se ve, sólo sirve de reactivo indicador que nos avisa el instante en que todos los halógenos se han combinado con la plata.

El resultado obtenido varía con la temperatura a la que se hace el análisis, con la concentración de la solución de nitrato de plata y con una serie de condiciones que ocasionarían cálculos difíciles. Para sim-

plificarlos, el Laboratorio Central de Cristianía manda un agua que llama *tipo* o *standard-water* (1); agua que nos sirve como término de comparación. Esta agua trae su *título*, es decir, el resultado que obtuvieron al analizarla en Cristianía Cada vez que se hacen análisis de agua de mar, se hacen también de agua *tipo*. El Laboratorio Centrai de Cristianía recomienda hacer uno de agua tipo por cada cinco de agua ordinaria; pero si se hacen seguidos se puede analizar una sola vez el agua tipo por cada ocho o diez análisis de muestras de agua de mar. el resultado que obtengamos al analizar la *standard-water*, será siempre diferente del título que trae de Cristianía.

Discusión del procedimiento. —El procedimiento indirecto por cloruración ha sido discutido por Thoulet, el cual ha demostrado experimentalmente que las cantidades de halógenos no sólo no están en relación, sino que el error que la variación entre sus proporciones ocasiona, es mayor que el permitido por la Conferencia de 1899, celebrada en Stockolmo. Para demostrarlo construyó una gráfica (2) tomando por abscisas las densidades absolutas S_4^0 y por ordenadas las proporciones de halógenos; si estuvieran éstos siempre en la misma proporción, hubiera obtenido una línea recta y no es así, pues, por el contrario, ocupan un área bastante extensa.

Chevallier (3) ha comprobado, en otro trabajo posterior, las conclusiones de Thoulet, y dice que se debe renunciar al procedimiento de cloruración, recomendando el empleo del picnómetro que, aunque mucho más lento y pesado, es muy exacto.

G. H. Allemandet, (4 y 5), tratando de los trabajos de Thoulet en contra del procedimiento de cloruración, dice que, en los análisis que ha hecho, encuentra que en efecto los halógenos no están en relación,

(1) Martin Knudsen. «On the standard-water used in the hydrographical research until July 1903». Copenhagen, 1903.

(2) J. Thoulet. «Mémoires océanographiques. (Première série.) Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert 1^{er} Prince de Monaco», 1905.

(3) Chevallier. «Relation entre la densité et la salinité des eaux de mer». *Bull. Mus. Océanogr. de Monaco*, n° 31, 1905.

(4) G. H. Allemandet. «Analyse des échantillons d'eau de mer recueillis pendant la campagne du yacht *Princesse Alice*, en 1904. *Bull. Mus. Océanogr. de Monaco*, n° 43, 1905.

(5) G. H. Allemandet. «Analyse des échantillons d'eau de mer recueillis pendant la campagne du yacht *Princesse-Alire*, en 1905». *Bull. Mus. Océanogr. de Monaco*, n° 54, 1905.

pero que el error que esto produce es siempre menor de 0,03 y por lo tanto el procedimiento indirecto de que trato, tiene la exactitud a que obligan los acuerdos del Congreso internacional.

Lo cierto es que en Congresos sucesivos han continuado recomendando el análisis por cloruración que hoy día se utiliza en casi todos los Laboratorios. No obstante, yo creo que sería conveniente una revisión y que se emprendieran nuevas investigaciones para saber a qué atenerse y desechar o no un procedimiento tan discutido. A la vez podría trabajarse para perfeccionar el medio basado en el índice de refracción que parece ser el más cómodo y el llamado a desterrar a los demás procedimientos.

Cálculos y correcciones. —En los areómetros la única corrección es la de temperatura, para lo cual suelen llevar tablas especiales los mismos areómetros.

En el procedimiento por cloruración hay varias correcciones, aunque ya he hablado de que, gracias al análisis del agua tipo, se simplifican mucho; para ello obtenemos la diferencia o factor entre el título que el agua tipo trae de Cristianía y el que hemos hallado nosotros, y este factor, o mejor dicho, su logaritmo hallado con las tablas de Küster (1), es el que utilizamos. El resultado obtenido con cada muestra nos da también su título, del cual buscamos el logaritmo que sumamos al del factor, obteniendo otro logaritmo y buscando el número que le corresponde, tenemos el verdadero título de la muestra analizada. Ya con este número las tablas de Knudsen nos dan directamente la densidad exacta a la temperatura del análisis. He hablado al principio de este trabajo de cómo se puede pasar de la densidad a una temperatura cualquiera, a las densidades S_4^0 y S_4^θ , que son las que más interés tienen.

Si el agua es de profundidad, hay que practicar la corrección de compresibilidad; para ello existen tablas especiales. Se admite hoy que el coeficiente de compresibilidad es, para el agua de mar, 0,000046614 por metro. Es decir, que un agua cuya densidad en la superficie es S a n metros, será $S_{(n)} = S (1 + 0,000046614 n)$.

Rafael de Buen

(1) F. W. Kuster. «Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker».