

ANOMALA ACTIVIDAD QUIMICA DEL AGUA DE POZO NUEVO DE ELGUEA Y ESTUDIO CINETICO DE LA PERDIDA DE CONCENTRACION DE UNA SOLUCION DE ACIDO SULFHIDRICO EN AGUA DESTILADA.

Dr. Julio López Rendueles, Juan Reynerio Fagundo Castillo, Dra. Josefina Bravo Despaigne, Dr. Manuel Gutiérrez Vázquez
Laboratorio de Química-Física, Inst. Nacional de Hidrología y Climatología Médicas de Cuba.

La balneología cuenta con dos enemigos declarados: el “metafísico”, que atribuye a un agua mineromedicinal propiedades milagrosas, y el positivista escéptico, que considera que las curas atribuidas a un agua mineromedicinal, en el balneario, son obra de la sugestión, del cambio de ambiente y del descanso. La influencia de tales causas no se puede negar, pero actúan por añadidura. Ambos criterios son el anverso y el reverso de una misma medalla.

La investigación que hemos realizado con nuestros colaboradores, sobre una solución de ácido sulfhídrico en agua destilada, pudiera en ser utilizada como argumento por los que consideran que un agua sintética producirá el mismo efecto que el agua del manantial mineromedicinal.

El agua sintética puede reunir, sin duda, condiciones para producir efectos terapéuticos, y tal ocurre con la solución de ácido sulfhídrico, pero las diferencias con las aguas naturales (por ejemplo, San Diego de los Baños y Elguea) radican en que son diferentes sus respectivas actividades químicas y, posiblemente, su acción crenoterápica.

INTRODUCCION

Al revisar los análisis efectuados en las aguas de San Diego de los Baños, por diversos investigadores de habilidad y conocimientos reconocidos, nos encontramos con divergencias en las cantidades acusadas de sulfatos, que no podían ser atribuidas a error de experimentación. Como explicación del caso, hemos sospechado la presencia de una anómala Oxidación del SH_2 , origen de la formación de sulfatos y causa de las diferencias de concentración obtenidas, según el tiempo transcurrido, desde la toma de la muestra del agua en el manantial hasta el momento de la precipitación de los sulfatos con cloruro de bario.

En consecuencia instituímos como norma de estudio la historia de la actividad química del agua, desde la salida del manantial. Se efectuaron los análisis in situ y se repitieron a intervalos de tiempo escogidos.

Los resultados fueron publicados en el número II del año III, de los Archivos del Instituto correspondiente a Julio de 1949 (1).

La curva de crecimiento de los sulfatos es simétrica, de la que representan la transformación o decaimiento del radón, regularidad que excluye la posibilidad de un proceso biológico por la acción de microorganismos sulfurarios, aparte de las preocupaciones de asepsia tomadas.

Las aguas de San Diego de los Baños son ligeramente radioactivas, contienen 3 milimicrocuries por ml, de acuerdo con las determinaciones llevadas a cabo por el Dr. Guerra (2).

El ion sulfato es uno de los desintoxicantes, por conjugación, utilizados por el organismo humano (3).

Esta transformación anómala solamente puede ocurrir por la intervención de radicales libres, sin duda formados en el bombardeo de las moléculas de agua, y acaso de las de sulfhídrico, por las partículas procedentes de la desintegración del radón. Los radicales derivados del agua, por la acción

de las partículas alfa, la conocida reacción de Slizard, son capaces de unirse al sulfhídrico, como radicales Oxidados, generadores del ion sulfato.

Cuando el 9 de marzo de 1963 fuimos a Elguea, para analizar las aguas que habían sido acusadas como ligeramente radioactivas por el Prof. Guerra, nos dominaba la convicción de que nos encontraríamos con una repetición del caso de San Diego de los Baños; pero nos tropezamos con una anomalía distinta que abre el camino a serias investigaciones.

Nos habían informado que al bombear el llamado “pozo Nuevo”, cuyas aguas no habían sido analizadas aún, abierto en 1959, bajo la dirección del Ing. Brodeman, por un grupo de la CONACA, al bombearlo para determinar su caudal, dejaron de fluir todos los otros manantiales del lugar, conocidos por los nombres de San Juan Bosco, Santa Lucía, El Hierro, etc. Es decir, que con la perforación se había llegado al manto principal que los alimenta a todos.

Se montó el laboratorio provincial en una caseta situada a pocos metros de distancia del pozo. La temperatura del agua, observada por el Ing. Brodeman y sus compañeros, fue de 52 °C. Nuestro termómetro señalaba 48 °C solamente. Muy alta de todos modos.

Valoramos las muestras tomadas en la boca del pozo, dando resultados muy concordantes, 9.9 p.p.m., concentración superior a la de San Diego de los Baños.

La cantidad más alta encontrada en análisis anteriores, y confirmada por nosotros en el agua del baño de San Juan Bosco, salidero situado a pocos metros del pozo nuevo, es 0,8 p.p.m, siendo el mismo el origen del agua de todos aquellos surgideros, como se demostró en las operaciones de bombeo efectuadas por el grupo del Ing. Brodeman, es muy verosímil la hipótesis que atribuya la disminución de la concentración de sulfhídrico, experimentada por el agua, al mayor recorrido por el subsuelo, antes de surgir en el salidero o manantial.

Las investigaciones in situ duraron dos días. Se precipitaron los sulfatos con cloruro de bario, de acuerdo la siguiente norma:

Se llenó un botellón de cuatro litros con el agua que emana de la boca del pozo. Inmediatamente, se tomaron tres muestras en sendos elermeyers. Se les hizo hervir y se precipitaron los sulfatos, a la ebullición, con cloruro de bario. Los elermeyers fueron transportados a La Habana, donde se llevaron a cabo las operaciones de filtración y pesado.

Las diferencia en las pesadas cayeron dentro del error de experimentación. Es decir, que el agua sulfhídrica, del pozo nuevo de Elguea, ofreció un comportamiento diferente que la de San Diego de los Baños.

Pero nos encontramos con otras particularidades sorprendentes. Hemos traído de Elguea, al laboratorio de La Habana, tres botellones con agua del pozo nuevo; los llamaremos (I), (II) y (III).

El (I) llegó perfectamente lleno de agua de la boca del pozo.

También el (II) tenía agua de la boca del pozo; pero no estaba perfectamente lleno, sino las cuatro quintas partes solamente. A la otra quinta parte podríamos denominarla cámara de aire.

El (III) había sido introducido en el pozo, con un dispositivo que destapó el frasco a cuatro metros de profundidad, donde se llenó de agua y se le tapó perfectamente lleno. O sea, que el (I) y el (III) no dejaban ni una burbuja de aire entre el tapón de goma y la superficie del agua.

Es necesario decir que se extrajo además agua de los cuatro metros de profundidad, con otro botellón, para examinar la temperatura y valorar el contenido en ácido sulfhídrico. El termómetro alcanzó la misma temperatura, 48 °C, que en la superficie. No podía esperarse otra cosa, por la

rapidez del flujo. La muestra de agua tomada inmediatamente después, en ese botellón, dio como resultado de la valoración 8,0 p.p.m. No se pudo repetir otra toma de muestra. Las investigaciones posteriormente efectuadas en el laboratorio de La Habana, explican la causa de ese descenso de concentración, como consecuencia de las manipulaciones y agitación del agua con el termómetro.

Destapados, tres días más tarde, en el laboratorio de La Habana, los botellones (I), (II) y (III), y tomadas muestras, inmediatamente después de haberlos destapado, nos encontramos con que la primera muestra, tomada en cada uno de ellos, acusó la siguiente concentración, en partes por millón:

- (I) 7.82 p.p.m.
- (II) 1.23 p.p.m.
- (III) 0.307 p.p.m.

La diferencia de resultados entre el (I) y el (II) puede ser explicada por nuestras investigaciones sobre las soluciones de Acido sulfhídrico en agua destilada, que luego expondremos. Pero la pérdida de dos partes por millón del (I) y de nueve partes por millón del (III), sobre todo, la diferencia de comportamiento del (III) respecto al del (I), es tan asombrosa que exige la repetición de los viajes a Elguea.

Hecha la primera valoración, se dejaron destapados los frascos y se procedió a llevar a cabo determinaciones del contenido en sulfhídrico a intervalos de tiempo determinados, con el propósito de efectuar el estudio cinético de su desaparición.

Conc. H ₂ S p.p.m.	Δ t min.	Orden de la reacción		
		1er. Orden K x 10 ³	2do. Orden K x 10 ³	Orden 0 K x 1
7.8	-----	----	----	----
7.2	35	2.2	3.0	6.48
7.0	110	1.0	1.3	2.57
6.5	225	0.8	1.1	1.98

Resultados cinéticos de los experimentos del botellón (I).

Ninguna de las tres fórmulas correspondientes a los tres órdenes de reacciones, dan por resultados valores aceptables como constantes para la constante K.

La reacción se manifiesta como compleja.

Las muestras de los botellones (II) y (III) dieron valores para la constante K, propios para que la reacción sea más bien considerada como de primer orden que de segundo, como se pudo apreciar en las siguientes tablas.

Conc. H ₂ S p.p.m.	Δ t min.	Orden de la reacción	
		1er. Orden K x 10 ³	2do. Orden K x 10 ³
1.2	-----	----	----
0.9	65	4.4	4.2
0.8	100	4.1	4.1
0.5	205	4.3	5.7

Resultados cinéticos de los experimentos del botellón (II).

Conc. H ₂ S p.p.m.	Δ t min.	Orden de la reacción	
		1er. Orden K x 10 ³	2do. Orden K x 10 ³
0.31	-----	----	----
0.23	30	8.4	3.7
0.19	55	8.5	3.8
0.15	85	8.1	4.4

Resultados cinéticos de los experimentos del botellón (III).

Se trabajó a temperatura del laboratorio (28.4 °C ± 0.8).

Los resultados de las valoraciones del contenido de H₂S de los botellones (II) y (III), llevados sobre papel semilogarítmico, en función del tiempo, cayeron sobre una recta. Fue la primera indicación recibida sobre el orden de la relación.

Nos decidimos a investigar la diferencia entre este anómalo compartimiento y el de una solución de H₂S en agua destilada

ESTUDIO DE LA SOLUCION DE ACIDO SULFHIDRICO EN AGUA DESTILADA

Era ya conocida la desaparición gradual de H₂S de su solución en agua.

Por lo general, se la atribuye a una oxidación.

En un trabajo publicado por el Dr. J. Embil (2), atribuye esa desaparición a una fotólisis. Apoya su criterio en la autoridad de diversos investigadores.

Son incompatibles, con esta interpretación, los resultados de los análisis de agua del pozo de Elguea, de los tres botellones, el (I) y el (III) de vidrio incoloro y el (II) de vidrio ámbar.

TECNICA EMPLEADA

Se utilizaron microburestas de 10 ml con divisiones de 0.02 ml. Las valoraciones se efectuaron por yodometría.

Para obtener números concordantes, se agregaba de una vez la solución sulfhídrica sobre la solución de yodo estimada de antemano como suficiente para completar la reacción. Después de añadida solamente una gota de solución indicadores de almidón, para evitar el error por absorción de yodo. El punto final se afirmó con solución equivalente de tiosulfato de sodio.

Por carecer de termostato, se utilizaron termos, en unos casos, los frascos en agua, en el fregadero, y se logró sostener la temperatura dentro del mismo límite que mantenían constante la temperatura, dentro de un error de 0.5 °C. Otras veces se mantuvieron de error.

RESULTADOS

Se preparó una solución de H₂S en agua. Se homogeneizó mediante agitación mientras fue valorada simultáneamente con la operación de llenado.

Los frascos fueron mantenidos en agua a 26 ± 0.5 °C, a la acción de la luz durante doce días.

La primera muestra, tomada en cada uno de ellos, inmediatamente después de destaparlos, valorada seguidamente, acusó siempre, sin excepción, la misma concentración de H₂S que la solución madre, lo mismo los de vidrio transparente que los de vidrio ámbar.

Es decir, que en doce días de exposición a la luz del día, perfectamente llenos, sin cámara de aire, no se notó desaparición de H₂S. Se repitieron tres series con idéntico resultado.

Pero una vez el frasco destapado y tomadas muestra de él a intervalos de tiempo conocidos, el H₂S iba desapareciendo, y se estudió en cada frasco el orden de la reacción.

Resultó verosímil admitir que el fenómeno es una oxidación producida por el oxígeno del aire que entre en solución en el agua, una vez destapado el frasco.

La ecuación química de la reacción de oxidación del ácido sulfhídrico $2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$, corresponde a una reacción de tercer orden, pero el estudio cinético de ella no lo confirma.

Durante muchas horas, el azufre se mantiene disperso, en estado coloidal (3) pero finalmente aparece cristalizado en el fondo del recipiente.

La reacción se manifiesta como de primer orden, con ciertas desviaciones que fueron estudiadas y que muestran su complejidad.

La siguiente tabla nos indica el desarrollo de la oxidación de una solución de H₂S en agua destilada, contenida en una probeta de 1,000 ml, agitada suavemente con varilla de vidrio antes de cada toma de muestra de 25 ml. Las operaciones se efectuaron a temperatura ambiente, que se sostuvo entre 28,4 °C y 28,7 °C \bar{a} y $\bar{a-x}$ están expresados en ml de yodo gastados, ya que $\bar{a}/\bar{a-x}$ es una relación de concentraciones y será independiente, por lo tanto, del tipo de unidades escogidas.

Como veremos, no son superfluas las indicaciones sobre la clase de vasija utilizada y el grado de agitación.

Cada gota de la microbureta equivale a 0.04 ml y solamente por esa causa, es el error puede llegar a ser de 1.2%

a: 3.15 ml log a = 0.498311

a - x	log (a - x)	log $\frac{a}{a-x}$	2.303 log $\frac{a}{a-x}$	Δt	K x 10 ³ min. ⁻¹
2.96	0.471292	0.027019	0.0622247	60	1.037
2.75	0.439333	0.058978	0.135828	125	1.086
2.62	0.418301	0.080010	0.184263	180	1.026
2.43	0.385606	0.112705	0.259555	255	1.018

La constancia de K es aceptable.

A continuación presentamos los resultados obtenidos con una solución sulfhídrica, contenida en un termo destapado. La temperatura del líquido oscila entre 26,9 y 29,1 °C. Se agitó suavemente con varilla de vidrio antes de cada toma de muestra.

Temperatura	Hora	ml de yodo gastados	K x 10 ³ min ⁻¹
26.9 °C	8:45 a.m.	2.86	-----
26.9	10:45 a.m.	2.56	0.922
27.2	11:45 a.m.	2.42	0.915
29.1	1:45 p.m.	2.15	0.915
29.1	2:45 p.m.	2.02	0.961

La imprecisión de la temperatura nos veda el cálculo de la energía de activación mediante la introducción de ambas constantes en la fórmula de Arrhenius.

Se notó la persistencia en el aumento de la velocidad específica en las determinaciones finales de las distintas series de valores cuando no se efectuaba la agitación.

Parece ser consecuencia de la simultánea intervención de otro fenómeno: la velocidad de entrada del oxígeno del aire en el agua. El ácido sulfhídrico gasta el oxígeno del aire disuelto en el agua, el cual entra a renovarse. La velocidad de disolución del gas depende de dos coeficientes: α (coeficiente de entrada), que se multiplica por la presión P, prácticamente constante en nuestro caso, y β (coeficiente de salida), que se multiplica por el factor de concentración C, del oxígeno del aire en el agua, que disminuye contantemente por la de oxidación:

$$\frac{dm}{dt} = (\alpha P - \beta C) \times A,$$

donde m es la masa de oxígeno que entra en disolución, t el tiempo que invierte en la entrada y A es el área de la superficie de contacto de las dos fases (solución y aire).

Es sabido que la velocidad de entrada del aire en solución, es mayor por encima de 10 °C y es favorecida por la presencia de sales, que aumentan el valor y disminuyen el de, efecto de las propiedades colectivas. Por esta causa será conveniente repetir las experiencias con agua del pozo nuevo de Elguea, desprovista de su sulfhídrico y enriquecida de nuevo con él en el laboratorio.

Lo observado nos hizo suponer que la velocidad de reacción había de ser diferente a distintas profundidades de la columna de solución sulfhídrica y también según la relación de superficie a espesor o de superficie a volumen. Y así ocurre, como lo demuestran las siguientes experiencias.

Se preparó una solución de ácido sulfhídrico en un beaker de 1,000 ml.

La columna de líquido tenía 16,5 cm de altura.

Se fueron tomando simultáneamente pares de muestras: una de a 4 cm de la superficie de líquido y otra en el fondo.

La temperatura se mantuvo constante entre 30.0 y 30.4 °C.

La concentración de sulfhídrico resultó, en todos los casos, mayor abajo que arriba:

Muestras tomadas

a 4 cm de la superficie

en el fondo

a= 5.54 ml de yodo gastado

a= 3.68 ml de yodo gastado

log a = 0.549003

log a = 0.565848

Muestra	a - x	Δ t	K x 10 ³ min. ⁻¹
arriba	3.3	60	1.170
abajo	3.5	60	0.836
arriba	2.96	120	1.299
abajo	3.18	120	1.217
arriba	2.58	180	1.757
abajo	2.86	180	1.400
arriba	2.31	240	1.779
abajo	2.62	240	1.416

Sin embargo, si la solución se hace homogénea, por suave agitación de la varilla de vidrio antes de la toma de cada muestra, la reacción aparece como de primer orden, como se observa en la siguiente tabla.

La solución alcanzaba la altura de 30 cm, en una probeta la altura alcanzada por el líquido restante era 7,5 cm. La temperatura se mantuvo a 28.0 ± 0.6 °C.

<u>Temperatura</u>	<u>ml de yodo gastados x 0.87</u>	<u>K x 10³ min⁻¹</u>
0	1.92	-----
45	1.83	1.05
90	1.75	1.03
135	1.67	0.05
300	1.50	0.90
1340	0.47	1.05
1410	0.42	1.07

INFLUENCIA DE LA RELACION SUPERFICIE - VOLUMEN

El estudio de la influencia sobre la velocidad específica de la relación superficie a espesor o superficie a volumen, se efectuó sobre la solución contenida en una cristalizadora de 1 cm de diámetro, en la que con la toma de muestras, a intervalos de una hora, la altura del líquido bajó de 3 cm a 0.6 cm. La temperatura se mantuvo de 29.0 ± 0.5 °C.

El valor resultante para la velocidad específica, considerada la reacción como de primer orden, fue

$$K = 8.8 \times 10^{-3} \pm 0.2 \text{ min.}^{-1}$$

El aumento observado en el valor de K, en relación con el incremento de la relación superficie/volumen, exigía la comprobación de si era o no debido a la acción de las paredes de la vasija, para lo cual se llevó a cabo la siguiente experiencia.

COMPROBACION DE QUE LAS PAREDES DEL RECIPIENTE NO INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE OXIDACION DEL SH₂ DISULETO EN EL AGUA.

La reacción de oxidación del gas sulfhídrico, suele ser citada como ejemplo de reacción en cadena. Las reacciones en cadena ocurren siempre con la intervención de átomos y radicales libres, que actúan como portadores de la cadena. La eliminación de los portadores suele ocurrir en las paredes del recipiente. Pero también sucede a veces lo contrario con aumento de la velocidad de reacción, en vez de disminuir.

En dos matraces se introdujo la misma solución sulfhídrica. Uno de ellos tenía un tercio de su volumen ocupado por la lana de vidrio, que había sido lavada con mezcla crómica caliente con agua destilada después y secada por último. Al cabo de cuatro horas de mantenerlos destapados, a la acción del aire, había disminuido la concentración del H₂S, de manera notable, pero seguía idéntica en ambos matraces.

El aumento de la velocidad de reacción, con el aumento del valor de la relación superficie a volumen, se debe al aumento del área de la interface líquido-aire que facilita la reposición del oxígeno gastado por el soluto en su oxidación.

Pero esto no prueba la inexistencia de la reacción en cadena.

Ni la presencia de los iones SH⁻ y H⁺, junto a las moléculas H₂S sin disociar, ni siquiera la influencia simultánea de la velocidad de entrada del oxígeno en solución, para reponer el gastado en la oxidación no son elementos suficientes para explicar la complejidad de la reacción reflejada en el orden aparente, 1,5, frecuente en las reacciones en cadena con rotura rápida de ella, que la hace aproximarse a la reacción de primer orden.

CONCLUSIONES

Es ésta una investigación inicial, para fijar el punto de partida, de la que se efectuará en el agua de Elguea. Se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. La continua disminución de la concentración del ácido sulfhídrico disuelto en el agua destilada, solamente ocurre cuando existe la interface aire-solución. Es un proceso de oxidación por reacción con el oxígeno disuelto.
2. Este oxígeno se va reponiendo conforme se gasta en la reacción, con la velocidad dada por la fórmula conocida:

$$\frac{dm}{dt} = (\alpha P - \beta C) \times A,$$

3. La agitación mecánica violenta acelera notablemente la velocidad de oxidación del H₂S disuelto en agua destilada.

4. El azufre formado en la reacción se mantiene disperso en estado coloidal durante varios días. Las propiedades terapéuticas del azufre coloidal son bien conocidas (3).
5. En presencia de la interface aire-solución, los resultados de la valoración del H₂S disuelto dependen de las condiciones en que se efectúe la determinación, por lo que tienen poco valor como dato, dada su gran variabilidad.
6. La reacción de oxidación estudiada es una reacción homogénea.
7. A pesar de las condiciones desfavorables en que se ha trabajado, en cuanto a la estabilidad de la temperatura, el estudio cinético de la reacción no autoriza a suponer que, así como la reacción de oxidación del H₂S al estado gaseoso, es considerada como una reacción en cadena, otro tanto parece ocurrir con la compleja reacción de oxidación del H₂S disuelto en agua destilada.

La cadena debe ser corta, la desaparición de los portadores de ella parece ser rápida, como lo indica la baja energía de activación, que no pasa de 6,4000 cal., calculada aproximadamente por la variación del valor de K con la temperatura.

Parece difícil imaginarse el origen de los portadores, cuando el soluto se halla presente con el agua destilada solamente, pero tal vez no resultó difícil de encontrar.

COMPARACION CON LOS RESULTADOS DEL POZO NUEVO DE ELGUEA

Las Conclusiones anteriores están en perfecto acuerdo con la diferencia de los resultados obtenidos con los botellones (I) y (II): la cámara de aire de este último fue la causa del descenso de la concentración 9.9 p.p.m. a 1.23. Pero no explican la pérdida de 2 p.p.m. del (I) y de más de 9 p.p.m. del (III) y, sobre todo, es fundamentalmente inexplicable la diferencia de comportamiento entre el agua del botellón (III), tomada a 4 m de profundidad, y la del (I), recogida en la boca del pozo. No es verosímil que aquella traiga aire disuelto.

Si se medita lo que intercede, constituye una exigencia para cualquier cerebro normal, al tanto del problema, la repetición de los viajes a Elguea.

AGRADECIMIENTO

A la Dra. Lydia Lestón Suárez, por su acertada y entusiasta colaboración en las primeras semanas de trabajo hasta el día de su traslado.

RESUMEN

On arrive a la comprobación de que la Dégradation de la concentration du H₂S en solution aqueuse, est seulement possible en presence de l'air en solution c'est une réaction: d'oxidation, dont la vitesse depend de la surface de l'interphase air-solution et de la vitesse de l'entree de l'oxigene de l'air en solution pour remplacer celui depensé dans la réaction d'oxidation

La vitesse especifique a été déterminée dans de diverses conditions.

La réaction est certainement homogene et peut être en chaîne courte Dans le cas de la présence de l'interphase air-solution, le resultat de la valoración n'a pas de sens, car il depend de trop de circonstances fortuitas, meme du degré et de la vitesse de l'agitation si on veut obtenir une mélange homogene; ou bien, si on n'agite pas, du lieu de la hauteur de la déchantillon qu'on pretend analyser.

Ou de l'empleement de la bouché de la branche courte du siphon dans le liquide, si on l'emploie pour la transvasation.

Dans l'obscurité, a vitesse de réaction est tres dominuens.

Surement c'est une réaction en chaine, et c'est la Lumiere qui engendre les porteurs de la chaine.

SUMMARY

The degradation of H₂S in aqueous solution was studied. It is a complex reaction, as shown in the study of the rates at which such reaction occurs. Its velocity depends on the rate of the entry of air in water solution. It is also dependent of the relation volume/area of the interface air-solution and of the speed and degree of agitation if homogeneity of solution is desired. If there is not agitation of any kind the velocity of disappearance of H₂S is greater near the surface of liquid than in the bottom of the solution. The glass walls of the reaction a chain reaction. It has been demonstrated the velocity of the reaction is grater under the influence of sun light. May-be sun light participates in the formation of chain carriers. The chain must be very short.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Comprobación de la presencia del "azufre coloidal" y del estado de excitación de las aguas del balneario de San Diego de los Baños. Por el Dr. Julio López Rendueles, en colaboración con los Dres. Manuel Gutiérrez y José Nelman, el Ing. Carlos J. Añorga y el Sr. Eulalio Martín.
- (2) Prof. Julio López Rendueles, Tratado de Química General aplicada a Médica y Farmacia y tomo IV, pag. 739.
- (3) La fotólisis del hidrógeno sulfuroso en las aguas de San Miguel de los Baños, por el Dr. Juan Embil. Archivos del Instituto Nacional de Hidrología y Climatología Médicas, Año I, No. I, Diciembre de 1946, pag. 13.
- (4) Prof. Julio López Rendueles, tratado de Química General aplicada a medicina y farmacia, tomo I, pag. 916.