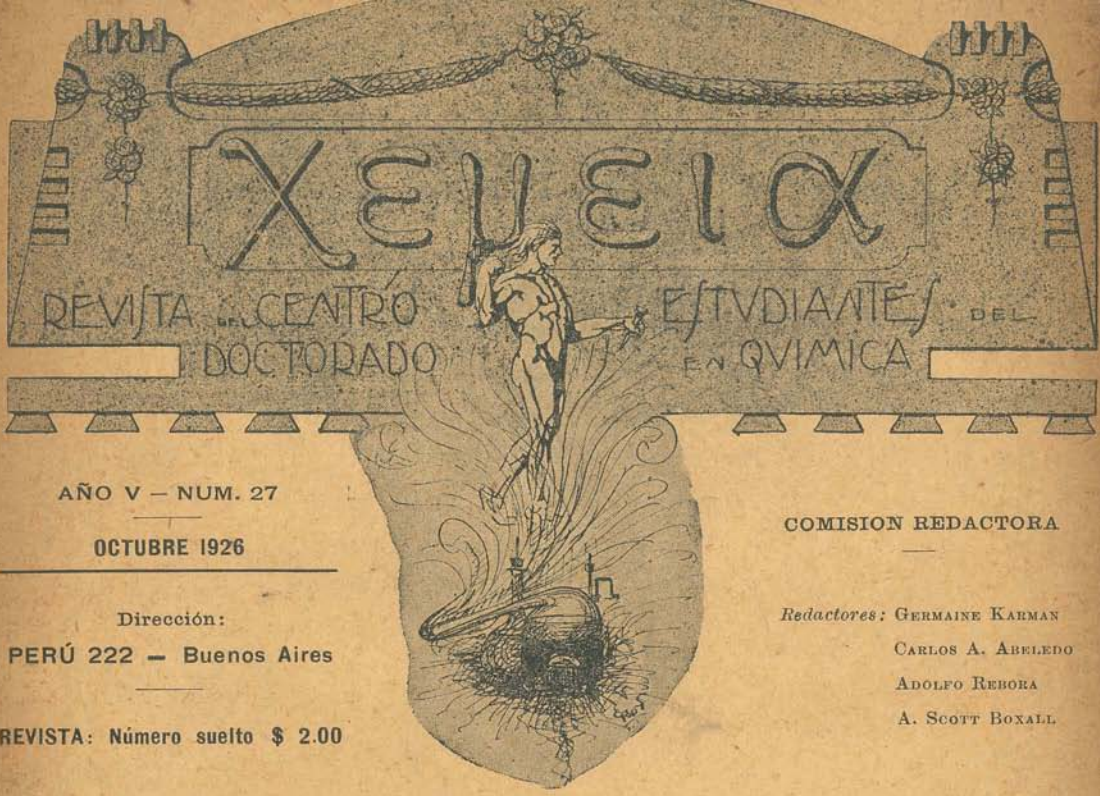


AÑO V — NUM. 27

OCTUBRE 1926

Dirección:

PERÚ 222 — Buenos Aires

REVISTA: Número suelto $ 2.00

COMISION REDACTORA

Redactores: Germaine Karman
Carlos A. Abeledo
Adolfo Rebora
A. Scott Boxall

SUMARIO

Aclaración . . . . . Comisión Redactora

Conferencias de Química Biológicas dictadas por el señor Profesor Gabriel Bertrand y redactadas por . . . . . G. Karman y G. Delpy

Conferencias de técnica:

1. Détermination et dosage du manganése chez les êtres vivants.
2. Recherche et dosage de l'arsenic.
3. Recherche et dosage du bore.
4. Dosage du cuivre, zinc, nickel et cobalt.

Lista cronológica de las publicaciones del Profesor Gabriel Bertrand.

La ciencia al dia. Perrin *(Conclusión)* . . . . . Dr. M. Leguizamón Pondal

Bibliografía química *(Conclusión)* . . . . . Dr. E. Herrero Ducloux

FEDERACION UNIVERSITARIA

CENTRO ESTUDIANTES DEL DOCTORADO EN QUÍMICA

COMISIÓN DIRECTIVA 1926-1927

Presidente:	Dr. Juan. M. Muñoz
Vice-Presidente:	Sr. Federico Parodi
Secretario:	» Teodoro Bronstein
Pro-Secretario:	» Ramón García
Tesorero:	» José S. Devoto
Pro-Tesorero:	» Alberto Santini
Vocales:	Sres. Hipólito A. Moureu
	» Ernesto Ruiz Huidobro
	» Raul J. Selva
	» Enrique Hermitte

No hace falta en absoluto

que abandone Vd. sus tareas para llegarse a una Farmacia en procura de lo necesario.

DESCUELGUE EL TUBO DE SU TELEFONO

y pida cualquiera de estos cinco números y, como si viniera personalmente, tendrá inmediatamente a sus órdenes un conjunto de profesionales especialistas en nuestras Farmacias en cuyo Stok encontrará Vd.

TODO LO QUE NECESITE

Farmacia y Droguería **DIEGO GIBSON**

168, Defensa, 192 — Suc. Florida 159 - P. Güemes

5921

AVENIDA Un.Tel.

5922

23

24

25

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

SUMARIO DEL Nº 27.

Aclaración . . . . . Comisión Redactora

Conferencias de Química Biológicas dictadas por el señor Profesor Gabriel Bertrand y redactadas por . . . . . G. Karman y G. Delpy

Conferencias de técnica:

1. Détermination et dosage du manganèse chez les êtres vivants.
2. Recherche et dosage de l'arsenic.
3. Recherche et dosage du bore.
4. Dosage du cuivre, zinc, nickel et cobalt.

Lista cronológica de las publicaciones del Profesor Gabriel Bertand.

La ciencia al dia. Perrin *(Conclusión)* . . . . . Dr. M. Leguizamón Pondal

Bibliografía química *(Conclusión)* . . . . . Dr. E. Herrero Ducloux

E. MERCK

(DARMSTADT)

LOS MEJORES PRODUCTOS QUIMICOS PARA ANALISIS — COLECCIONES DE MINERALES, : : GLUCOSIDOS, ALCALOIDES, Etc. : :

Representantes

"LOS PRODUCTOS QUÍMICOS MERCK"

VERARDO Y CÍA.

CANGALLO 1962

U. T. 3130 Mayo
U. T. 6224 Rivadavia

BUENOS AIRES

Dr. Reinaldo Vanossi
— Donación —

Año V Buenos Aires, Octubre 1926 Núm. 27

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Comisión Redactora: Germaine Karman, Carlos A. Abeledo, Adolfo Rebora y A. Scott Boxall

ACLARACIÓN

El presente número de **Chemia** *ha sido preparado en su casi totalidad por la Comisión Redactora nombrada para el período 1925-1926, que debió terminar su mandato en abril del corriente año.*

Cuestiones suscitadas por la Dirección de la Comisión antecitada — que oportunamente aparecerán detalladas en « Sección Oficial » — han decidido a la Comisión Directiva (Sesión del 21 de Octubre de 1926) a encomendar la publicación de este número a una Comisión ad hoc formada por algunos miembros de la Comisión Redactora correspondiente al período 1925-1926 y el Director nombrado para el período 1926-1927.

Esta Comisión ha resuelto — de acuerdo con la Comisión Directiva — cerrar con el presente número el Tomo V de **Chemia** *y fecharlo Octubre de 1926. Cree la Comisión firmante que en esta forma contribuye a poner al día la publicación de*

la Revista, y permitir con ello, la inclusión en sus páginas de asuntos universitarios cuya naturaleza haría inútil la discusión fuera de actualidad.

Noviembre de 1926.

La Comisión: GERMAINE KARMAN
CARLOS A. ABELEDO
ADOLFO RÉBORA
ALFREDO S. BOXALL

CONFÉRENCES
DE
CHIMIE BIOLOGIQUES

DICTÉES PAR MONSIEUR LE
PROF. GABRIEL BERTRAND
ET REDIGÉES PAR
GERMAINE KARMAN ET GASTON DELPY

(*Conclusión*)

Premiére conférence technique

DÉTERMINATION ET DOSAGE DU MANGANÈSE CHEZ LES ÊTRES VIVANTS

Dans quelques unes de ses conférences antérieures Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand a affirmé la présence de petites quantités de manganèse dans les plantes et les animaux, affirmation basée sur l'emploi d'une méthode de recherche à laquelle il n'a fait qu'allusion. Dans cette conférence il va rentrer dans les détails qui permettent de réaliser les expériences de recherche et dosage de petites quantités de manganèse dans la matière vivante. Cette méthode peut aussi servir à bien d'autres applications, à la recherche du manganèse dans les aliments, dans la terre arable, etc.

Quand Monsieur le Professeur G. Bertrand a commencé ces recherches, il a été obligé de reviser tout ce qui avait été publié en vue de rechercher de petites quantités de ce métal. Il a revu, comparé et fait une sélection des meilleures méthodes, et a constaté qu'elles n'étaient pas applicables à de telles recherches; pour s'en servir il a dû y apporté certains perfectionnements en vue d'augmenter leur sensibilité.

La première chose à faire est de détruire la matière organique qui empêche la recherche du métal. Le plus simple est d'employer un four à moufle. En principe, la calcination doit se faire a une température relativement peu élevée, parce que si on chauffe trop fort les sels métalliques fusibles qui peuvent accompagner la matière organique, sels de potassium ou sodium, entreraient en fusion, imprégneraient le charbon, le protégeant de l'air et il faudrait chauffer des heures entières, et même n'arriverait on peut-être pas à la brûler complètement. Avec les tissus animaux le phénomène est général. Le mieux est d'opérer en deux temps; on commence par chauffer doucement, pour éviter la fusion des sels, jusqu'à obtenir une masse noire, d'aspect plus ou moins goudronneux, on laisse refroidir, on dilue dans de l'eau distillée, et on fait bouillir, pour dissoudre les sels alcalins, on filtre (sur du papier lavé à l'acide chlorhydrique) et on recueille les eaux de lavage dans un petit ballon, le filtre est remis dans la capsule où l'on avait mis la substance à détruire, et on porte le tout dans la moufle. Comme les sels alcalins ont été retirés par lavage le charbon brûle complètement. Il faut détruire le carbone d'une façon absolue, parce que, comme pour reconnaître le manganèse on devra le transformer en un permanganate, s'il restait de petites traces de carbone, celui-ci réduirait au fur et à mesure l'acide permanganique formé et la réduction pouvant être totale on ne verrait même pas la réaction du manganèse.

La deuxième précaution à prendre est de faire disparaître les chlorures; dans les plantes il y en a peu, mais dans les animaux il y en a énormément. Si on laisse les chlorures, ceux-ci réagissant sur l'acide permanganique le réduisent, et en même temps il se dégage du chlore. En outre dans un des deux procédes, qui vont être signalés, on fait intervenir le nitrate d'argent comme catalyseur et s'il restait des chlorures ceux-ci le précipiteraient; il faut donc les éliminer. Pour cela, lorsque les cendres n'ont plus de carbone on les arrose d'acide sulfurique et on évapore à sec, d'abord on évapore au bain marie ensuite à la moufle, jusqu'à obtention de vapeurs blanches épaisses; les chlorures sont ainsi transformés en sulfates.

La première chose à faire est de détruire la matière organique qui empêche la recherche du métal. Le plus simple est d'employer un four à moufle. En principe, la calcination doit se faire a une température relativement peu élevée, parce que si on chauffe trop fort les sels métalliques fusibles qui peuvent accompagner la matière organique, sels de potassium ou sodium, entreraient en fusion, imprégneraient le charbon, le protégeant de l'air et il faudrait chauffer des heures entières, et même n'arriverait on peut-être pas à la brûler complètement. Avec les tissus animaux le phénomène est général. Le mieux est d'opérer en deux temps; on commence par chauffer doucement, pour éviter la fusion des sels, jusqu'à obtenir une masse noire, d'aspect plus ou moins goudronneux, on laisse refroidir, on dilue dans de l'eau distillée, et on fait bouillir, pour dissoudre les sels alcalins, on filtre (sur du papier lavé à l'acide chlorhydrique) et on recueille les eaux de lavage dans un petit ballon, le filtre est remis dans la capsule où l'on avait mis la substance à détruire, et on porte le tout dans la moufle. Comme les sels alcalins ont été retirés par lavage le charbon brûle complètement. Il faut détruire le carbone d'une façon absolue, parce que, comme pour reconnaître le manganèse on devra le transformer en un permanganate, s'il restait de petites traces de carbone, celui-ci réduirait au fur et à mesure l'acide permanganique formé et la réduction pouvant être totale on ne verrait même pas la réaction du manganèse.

La deuxième précaution à prendre est de faire disparaître les chlorures; dans les plantes il y en a peu, mais dans les animaux il y en a énormément. Si on laisse les chlorures, ceux-ci réagissant sur l'acide permanganique le réduisent, et en même temps il se dégage du chlore. En outre dans un des deux procédes, qui vont être signalés, on fait intervenir le nitrate d'argent comme catalyseur et s'il restait des chlorures ceux-ci le précipiteraient; il faut donc les éliminer. Pour cela, lorsque les cendres n'ont plus de carbone on les arrose d'acide sulfurique et on évapore à sec, d'abord on évapore au bain marie ensuite à la moufle, jusqu'à obtention de vapeurs blanches épaisses; les chlorures sont ainsi transformés en sulfates.

En fin, il faut que le manganèse se trouve sous une forme soluble dans l'acide nitrique; si on chauffe trop fort on décompose les sulfates et on les transforme en sesquioxydes, forme très insoluble dans l'acide nitrique. Comment fait on pour éviter cet inconvénient? Quand on a sulfaté au lieu de chauffer fortement pour évaporer à fond, on arrête le chauffage au moment où il s'est dégagé assez de vapeurs, pour que tous les chlorures aient été transformés en sulfates; il est donc necessaire de ne pas trop chauffer, au début de la calcination, pour éviter que le sesquioxyde ne se forme déjà au commencement de l'opération. Si malgré les précautions prises, il se formait un peu de sesquioxyde, il suffira de faire la petite opération suivante:

On traite les cendres par l'acide chlorhydrique concentré (1) qui dissout très rapidement les oxydes de manganèse. Quand il n'y a que des traces de manganèse dans les cendres on ne voit rien dans la solution, mais quand il y en a beaucoup il se produit une coloration vert brun, qui disparait par chauffage. On chauffe alors au bain marie pour chasser tout l'acide chlorhydrique, on laisse refroidir un instant et on ajoute de l'acide sulfurique; on chauffe modérément jusqu'à production de vapeurs épaisses et tout le manganèse se trouve alors à l'état de sulfate et peut être ainsi dosé complétement.

Pour déceler et doser le manganèse la meilleure réaction est de le transformer en acide permanganique, parce qu'on obtient ainsi des solutions colorées, en rose ou en violet selon les quantités de métal, faciles à reconnaître et á doser. Ces solutions peuvent se caractériser très facilement au moyen du spectroscope.

Voici donc une réaction excellente au point de vue qualitatif et quantitatif parce que tout d'abord elle est très sensible, il suffit d'une partie de manganèse dans 20.000.000 parties de liquide, pour obtenir une solution colorée sous un volume de 100 cc. Si on opère sur un petit volume de liquide la coloration est moins perceptible, mais on peut encore arriver à la reconnaître dans un seul centimètre cube de liquide lors-

(1) Le sesquioxyde ne se dissout pas dans l'acide sulfurique.

que la dilution est d'une partie de manganèse dans un million de parties d'eau, et même si on opère par comparaison dans deux millions de parties d'eau. C'est-à-dire que l'on peut reconnaître et doser le manganèse lorsque 1 c. c. en renferme 0,001 mgr. et même 0,0005 mgr. Cette réaction est en même temps très facile à obtenir qualitativement. Si on prend le manganèse sous forme de sulfate, et qu'on l'oxyde, on obtient une solution dont la coloration est exactement la même que si l'on dissout un poids déterminé et correspondant de permanganate de potassium dans de l'eau pure.

Il y a plusieurs moyens de reproduire cette réaction pour arriver à obtenir ces résultats. Elle a été décrite pour la première fois en 1845 par l'anglais WALTER CRUM, mais on l'attribue généralement soit à HOPPE-SEYLER, à ROSE, ou à VOLHARD. parce que ces auteurs ont fait connaître la méthode de Walter Crum, en l'utilisant pour faire des dosages, Walter Crum produisait l'oxydation en chauffant le sel de manganèse avec un peu de bioxyde de plomb en solution acide (1).

Cette réaction marche très bien au point de vue qualitatif, mais quantitativement il faut prendre beaucoup de précautions. Après avoir réalisé un certain nombre d'essais, Monsieur le professeur G. Bertrand a déterminé les conditions dans lesquelles on doit se placer pour obtenir de bons résultats au point de vue quantitatif. Tout d'abord il faut mettre beaucoup d'acide, car si on en met trop peu l'opération devient plus longue; on s'arrange de façon qu'il y ait un 50 % d'acide nitrique pur dans le liquide; on ajoute ensuite le bioxyde de plomb, en poudre très fine, et il faut alors laisser bouillir pendant au moins trois minutes pour être sûr que la transformation est quantitative, et obtenir ainsi avec le maximum de sensibilité, la possibilité de faire le dosage. Avec moins d'acide nitrique 10 % par exemple il faudrait plus de cinq minutes d'ébullition et malgré cela la transformation ne serait peut être pas complète. En outre il faut laisser déposer assez

(1) Au cours de cette conférence, Monsieur le Professeur G. Bertrand a fait une expérience pour montrer comment l'on opère avec cette méthode, en employant une solution qui contenait 0,01 mgr. de Mn par cc. Il employat 5 cc. de cette solution, 5 cc. d'ac. nitrique concentré et une partie de O_2Pb.

longtemps le liquide pour que la solution soit limpide; généralement il faut compter un quart d'heure à une demie heure pour que le bioxyde de plomb se précipite complètement et que la coloration apparaisse ainsi nettement au-dessus du précipité. On fait une comparaison colorimétrique, et on fait bouillir une deuxième fois; on compare la coloration obtenue pour savoir si l'oxydation a été complète lors de la première opération; si la coloration est plus forte on devra recommencer l'oxydation et la comparaison colorimétrique jusqu'à ce que deux oxydations successives donnent une même coloration. Un dosage fait par cette méthode demande donc beaucoup de temps. Pour savoir quelle est la quantité de manganèse contenue dans la solution, on procède par comparaison avec des solutions titrées de permanganate, mises dans des tubes de mêmes dimensions que ceux où l'on a fait l'oxydation du manganèse. Cette méthode présente encore un petit inconvénient pour la comparaison colorimétrique et c'est que le bioxyde de plomb qui se trouve au fond du tube se reflète dans le liquide et lui communique ainsi une teinte un peu plus forte que celle qui correspond exactement à sa richese en manganèse.

Les quelques inconvénients signalés au sujet de l'emploi du bioxyde de plomb, ont amené à M. le Professeur G. Bertrand à utiliser une autre méthode d'oxydation; pour cela il a commencé par passer en revue tous les oxydants qui out été proposés par différents auteurs pour remplacer le O_2 Pb.

Schneider a employé le bioxyde de bismuth; on a proposé les persulfates alcalins (K et NH_4) en présence de nitrate d'argent, procédé de l'américain Marshall (1911); on a également proposé les hypochlorites en présence de sulfate de cuivre (Duyt), etc.

Monsieur le Professeur G. Bertrand a essayé tous ces réactifs et il n'en a trouvé qu'un qui équivale en précision le bioxyde de plomb; c'est le mélange de persulfate de potassium et de nitrate d'argent.

Lorsqu'on ajoute du persulfate de potassium ou d'NH_4 à une solution d'un sel de manganèse, et que l'on chauffe légèrement on voit se précipiter un hydrate de manganèse;

en opérant dans un milieu acide la réaction est de plus en plus difficile et surtout extrêmement retardée. Si au lieu d'employer seulement du persulfate, on ajoute un peu de nitrate d'argent tout ou une partie du manganèse reste dissout à l'ètat d'acide permanganique. D'après Marshall pour que la réaction donne le maximum de rendement, c'est-à-dire pour qu'elle soit extrêmement sensible, il faut employer très peu d'acide et d'autre part il recommande de mettre extrêmement peu de nitrate d'argent, car si on en met trop, une partie précipite et trouble la solution en la colorant en jaune.

En étudiant cette réaction Monsieur le Professeur G. Bertrand s'est aperçu que le mode opératoire indiqué par Marshall n'était pas très exact. Avec le sel d'ammonium jamais la transformation du manganèse en acide permanganique n'a eu lieu, avec les sels de potassium les résultats sont meilleurs; il faut donc exclure les sels d'ammonium.

Combien de nitrate d'argent faut-il employer? Pour répondre à cette question, il faut se rappeler que lorsqu' on met en présence, dans une solution neutre, un sel de manganèse (sulfate, chlorure, nitrate) et un permanganate ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, et il se forme un précipité de bioxyde hydraté de manganèse: l'oxygène du permanganate se portant sur le sel manganeux. Si on acidifie, cette réaction devient de plus en plus lente, et on se demande comment Marshall a pu recommander d'opérer dans un milieu neutre ou légèrement acide, puisque la plupart de l'oxyde précipité échappe à l'oxydation. C'est ainsi que Monsieur le Professeur G. Bertrand a été amené à augmenter beaucoup la quantité d'acide et même à la porter au 25 % en volume d'acide nitrique. Dans ce milieu fortement acide, où l'intervention du sel manganeux se trouve ralentie, on doit opérer de façon que l'oxydation soit rapide, pour éviter la réaction intermédiaire, mais alors une partie du manganèse pourrait échapper à la transformation et pour éviter cet inconvénient M. le Professeur Gabriel Bertrand propose de mettre beaucoup de nitrate d'argent comme catalyseur: cinq gouttes de solution au dixième pour 10 c.c. de liquide. Ensuite on ajoute du persulfate en quantité convenable, on

chauffe pour produire l'oxydation, et après avoir éliminé le persulfate en excés, on peut conserver la solution d'acide permanganique obtenue pendant un ou deux jours à la condition toutefois d'avoir employé un tube complètement propre. Comme on voit, cette méthode (1) est bien plus pratique que celle du O_2Pb (2).

Comment fait-on pour connaître la quantité de manganèse qui se trouve dans le liquide? Voici comment on opère.

On prépare une série de solutions titrées de métal; on prend un gramme de manganèse sous forme de sulfate (4,54 gr. de $SO_4Mn + 5\ H_2O$ correspondent exactement à 1 gr. de métal) et on le dissout dans un litre d'eau. On ne manque pas d'ajouter à cette eau un pour cent d'acide nitrique pur pour que la solution se conserve, car dans de l'eau pure le sulfate de Mn. subit une hydrolyse et se décompose. La solution préparée comme il est dit, se conserve pendant des mois. C'est une solution qui correspond en somme à un milligramme de manganèse par centimètre cube. Pour bien des déterminations elle est un peu concentrée. On en prend 100 c.c. dans une petite fiole jaugée, on la verse dans un flacon d'un litre, on ajoute 10 cc. d'acide nitrique et on complète à un litre avec de l'eau. Cette solution contient alors 0,1 gr. de manganèse par litre; successivement on obtient des solutions qui contiennent 0,01 et 0,001 gr. par litre. Il devient facile avec ces quatre solutions A, B, C, D, de faire un titrage comparatif. Pour cela, M. le Prof. G. Bertrand, prend une série de tubes tous marqués d'un trait à 10 cc. et il fait une gamme qui contient:

(1) Pour montrer la valeur de cette méthode et son avantage sur celle do Crum, Monsieur le Professeur G. Bertrand a réalisé l'expérience suivante: Il a mis dans un tube a essai (comme dans le cas de l'expérience avec du O_2Pb) 5 cc. d'une solution qui renfermait $^1/_{100}$ de mgr de Mn par cc. il a ajouté 5 gouttes de sol. de NO_3Ag au dixième, 2,5 cc. d'acide nitrique concentré et il a complété avec de l'eau jusqu'à 10 cc. Il a ajouté ensuite du persulfate de potasium en excés' 50 mgr. Il a chauffé sans porter à l' ébullition et quand la coloration n' a plus augmenté il a continué à chauffer à l'ébullition pour décomposer l'excés de persulfate qui en agissant sur le sel d'argent donnerait un bioxyde qui gênerait la réaction.

(2) Plus d'une demie heure après le O_2Pb n'était pas encore complètement déposé et la solution était un peu trouble.

1e série	1	mgr. de Mn	par cc.	10	cc. de sol.	A					
2e »	0,5	»	»	»	5	»	»	A	oxydés et portés à	10	cc. (1)
	0,2	»	»	»	2	»	»	A	»	10	»
	0,1	»	»	»	10	»	»	B	»	10	»
3e »	0,05	»	»	»	5	»	»	B	»	10	»
	0,02	»	»	»	2	»	»	B	»	10	»
	0,01	»	»	»	10	»	»	C	»	10	»
4e »	0,005	»	»	»	5	»	»	C	»	10	»
	0,002	»	»	»	2	»	»	C	»	10	»
	0,001	»	»	»	10	»	»	D	»	10	»

Cela fait 10 tubes qui sont absolument nécessaires quand on n'a aucune idée de la quantité de manganèse à trouver. En comparant le tube du liquide des cendres avec ceux de l'échelle on voit entre quels termes il est compris et on prépare une deuxième gamme intermédiaire entre ces deux termes.

Il semble à priori plus commode de préparer une grande série de tubes pour avoir une gamme plus complète, mais ceci serait très long et de plus comme les solutions de permanganate ne sont pas stables, au bout de deux ou trois jours la gamme ne vaudrait plus rien.

Il est plus pratique de se servir de la série de concentrations indiquée; la différence d'un tube à un autre est très sensible, du simple au double, et on peut toujours très facilement placer un tube quand on a préparé une telle gamme. Si on prépare une gamme très compliquée dans laquelle on aurait des termes renfermant, par exemple 0,09, 0,08, 0,07 mgr. de métal par centimètre cube les différences de coloration seraient petites. Comme la colocation dans la gamme du tube à doser est toujours limitée par la sensibilité chromatique de l'œil il convient que les différences de coloration des termes de la gamme soient bien nettes comme c'est le cas dans la gamme indiquée par Monsieur le Professeur G. Bertrand.

Quand l'appréciation est mauvaise dans une série, il suffit d'ajouter aux 10 cc. de liquide, 10 cc. d'eau addïtionnée

(1) Comme il a été dit ci-dessus.

d'acide nitrique, c'est à dire de diluer à la moitié et ainsi, de la partie de la gamme où l'appréciation n'était pas possible on passe à une autre plus favorable.

La méthode décrite ne présente pas de causes d'erreurs, sauf dans le cas de la présence dans les cendres de très grandes quantités de fer. Ceci ne se présente pas chez les végétaux, mais arrive fréquemment dans certains tissus animaux, tels que le foie et le sang ; le fer y est très abondant et une fois oxydé il colore le liquide en jaune. Il y a un artifice extrêmement commode pour faire disparaître ce fer et eviter ainsi la coloration, et c'est d'ajouter, à la solution un milligramme à un gramme de phosphate acide de potassium. Il se forme un complexe presque incolore et au lieu d'avoir un liquide jaune on en a un presque incolore, où l'on peut faire l'oxydation du manganèse sans craindre pour les résultats du dosage. Dans une de ses premières conférences Monsieur le Professeur G. Bertrand a employé cet artifice pour déceler la présence du manganèse dans le sulfate ferreux.

Au cours de cette conférence M. le Professeur G. Bertrand a determiné la présence du manganèse dans les fenilles du maté et du thé.

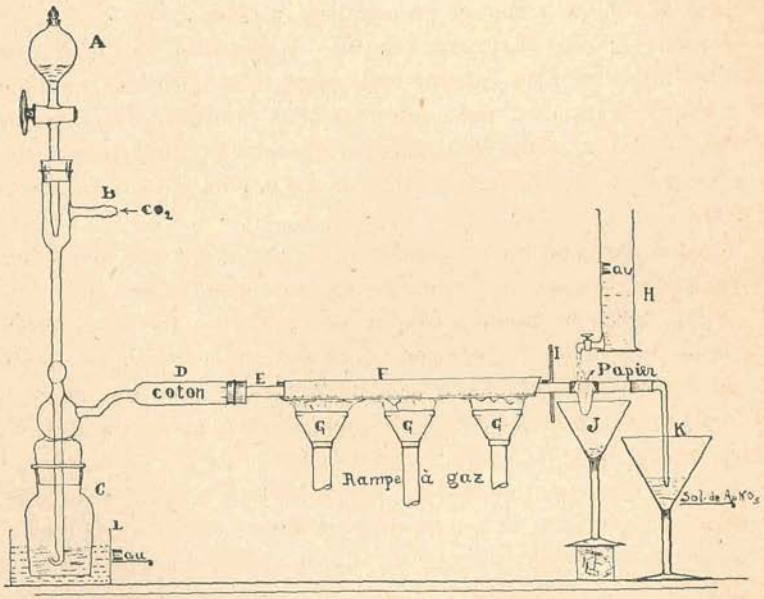
* * *

Deuxième conférence technique

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ARSENIC

Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand décrit tout d'abord l'appareil qui lui a servi à faire la recherche et le dosage de l'arsenic dans la matière vivante. Cet appareil se compose d'un tout petit flacon générateur d'hydrogène (C) ; ce flacon est muni d'un dispositif spécial permettant l'arrivée du courant d'anhydride carbonique (B) et d'un tube à brome contenant l'acide sulfurique. Le flacon d'une capacité d'à peu près 50 cc. est maintenu dans un récipient (L) plein d'eau fraîche destinée à éviter que la température ne s'élève. L'hy-

drogène produit par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc platiné est filtré dans un tube assez large (F) qui contient un tampon de coton destiné non seulement à assurer la filtration du gaz mais aussi à retenir les petites particules et les petites bulles d'eau et d'acide qui auraient pu être entraînées par le courant gazeux.



L'hydrogène passe ensuite dans un tube très étroit enveloppé d'une lame de clinquant (tube E) (lame F) ; cette lame de clinquant a pour objet d'éviter la déformation du tube de verre car au-dessous de ce tube en dispose une série de becs de gaz ou mieux encore une rampe à gaz (G) destinés à chauffer fortement le tube. En sortant de ce tube le gaz est finalement dirigé dans une solution de nitrate d'argent qui a pour objet de vérifier la vitesse du courant gazeux et de retenir l'hydrogène arsénieux qui pourrait sortir et qui de cette manière pourra être facilement récupéré (K).

Pour faire fonctionner l'appareil il faut premièrement le purger le plus possible de l'air qu'il renferme. On peut pour cela verser l'acide sulfurique sur le zinc, il se dégage de l'hy-

drogène mais ceci demande une demi-heure à une heure et l'on occupe guère que la moitié du flacon. Un autre moyen beaucoup plus simple et plus rapide c'est de purger l'appareil avec de l'anhydride carbonique. Quand il n'y a pas de fuite tout l'anhydride ressort et au bout de quelques minutes il n'y a plus dans l'appareil que de l'anhydride carbonique. A ce moment on verse un peu d'acide sulfurique préalablement dilué dans le tube à brome et on le laisse tomber sur le zinc; l'hydrogène en se dégageant chasse l'anhydride carbonique et ainsi au bout d'un instant très court, dix minutes, un quart d'heure l'appareil est complètement rempli d'hydrogène. Ceci fait on peut commencer l'opération proprement dite, c'est-à-dire introduire la solution dans laquelle on recherche l'arsenic.

Au moment où l'acide tombe sur le zinc il y a une vive effervescence. Ne pouvant prendre du zinc absolument pur puisque nous savons tous qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique, Monsieur le Professeur G. Bertrand a sensibilisé le métal en le platinant. Pour cela on prend du zinc pur et on le fait fondre au-dessus d'un récipient contenant de l'eau distillée additionnée de quelques gouttes de chlorure de platine; il faut prendre par opération de dix à vingt grammes de zinc; avec un agitateur on remue un peu pour assurer le contact de la solution avec le zinc et on voit le métal qui était brillant devenir noir. Quand il est tout à fait noir, on décante, on lave le métal et on peut alors l'introduire dans l'appareil.

Une fois l'appareil purgé par l'anhydride carbonique et par l'hydrogène on y introduit la solution; on voit alors apparaître une effervescence nouvelle: l'arsenic sensibilise la réaction de l'acide sulfurique sur le zinc platinisé. Pour éviter des pertes on concentre la solution contenant l'arsenic dans quelques cc. de liquide et on les verse goutte à goutte de façon à ce que le dégagement gazeux soit de 4 à 5 cc. à la minute. Avec une vitesse de cette grandeur on assure la décomposition totale de l'hydrogène arsénié. La vitesse du dégagement gazeux peut se mesurer en recueillant le gaz dans un tube à essai mais avec un peu de pratique on arrive à régler le dégagement sans le mesurer.

Quand on ne tient pas à un dosage absolument précis, on peut se contenter de chauffer le tube (E) sur une longueur de 15 à 20 cm., au contraire pour des dosages précis il est recommandé de chauffer sur une longueur double, c'est-à-dire, de 40 à 50 cm. Le métalloïde peu volatile vient se déposer dans la partie qui n'est pas chauffée. Quand il y a une notable quantité de métalloïde il n'est pas nécessaire de prendre des précautions particulières pour voir apparaître l'anneau, mais pour des quantités excessivement petites ces précautions deviennent nécessaires ; il faut ramasser les vapeurs arsénicales, les condenser dans un endroit du tube pour pouvoir voir apparaître l'anneau. Pour cela M. le Prof. G. Bertrand dispose sur le tube un petit réfrigérant de papier mouillé (voir le dessin) et pour éviter que le papier se dessèche il installe au-dessus une éprouvette remplie d'eau et dont il règle le débit de façon à assurer le refroidissement continu de cette partie du tube. L'eau qui s'écoule est reçue au-dessous du tube dans un récipient quelconque (J). On doit placer le réfrigérant à une distance d'environ 2 mm. de la toile métallique.

L'appareil étant ainsi disposé on laisse marcher l'opération jusqu'à ce que l'anneau n'augmente plus de dimension ; en général il ne faut pas plus de 15 minutes pour voir apparaître l'anneau, on le laisse alors grandir ce qui demande de deux à trois heures.

Le dosage se prête à des fractions extrêmement petites. Si l'anneau obtenu est très gros, très large, on opère par pesée directe. Le tube employé est un tube capillaire à parois épaisses, on se sert généralement pour cet usage d'un tube à thermomètre ; la lumière du tube doit avoir environ un mm. de diamètre, les parois auront au contraire une épaisseur de 2 mm. Dans ces conditions le métalloïde qui vient se déposer à cet endroit a vite fait de produire un enduit opaque qui peut s'il y en a beaucoup obstruer le tube. C'est pour cela que lorsqu'il y a beaucoup de métalloïde on supprime le réfrigérant. Quand on opère avec des quantités notables on peut substituer le tube capillaire par un tube de deux mm. de diamètre de lumière.

Pour apprécier la quantité d'arsenic contenue dans une solution on laisse refroidir, on enlève l'enveloppe métallique et

on coupe le tube de façon à séparer le morceau A, on transporte ce morceau sur l'autre moitié du tube et on coupe un tronçon égal (B) qui sert de tare compensatrice pour peser le tronçon A. On met chacun des tronçons dans le plateau d'une balance, on établit l'égalité des deux morceaux de tube et on a plus qu'à retirer l'anneau metalloïdique, repeser les tubes, et la différence de poids donne la quantité d'arsenic.

Pour retirer l'anneau métalloidique on se sert d'un entonnoir auquel on unit au moyen d'un petit anneau de caoutchouc premièrement le tronçon A et ensuite le tronçon B ; au-dessus de l'entonnoir on verse une solution d'hypochlorite alcalin qui dissout l'arsenic sans attaquer le verre puisqu'on opère à froid. Après avoir laissé un petit instant à l'air on pèse de nouveau les tronçons.

Avec cette méthode la décomposition en hydrogène arsénié est totale et le rendement est théorique. Si on accélère trop le dégagement gazeux il y a un petit inconvénient, c'est qu'il s'échappe un peu d'hydrogène arsénié qui forme un dépôt noir dans la solution de nitrate d'argent. On peut cependant rattraper l'arsenic qui a passé en filtrant la solution, lavant avec de l'eau distillée et brûlant ensuite le filtre avec un peu d'acide nitrique concentré dans une capsule de porcelaine ; on filtre à nouveau et on chauffe avec de l'acide sulfurique jusqu'à obtention de fumées blanches et on remet le tout dans l'appareil générateur d'hydrogène.

Cette méthode si bonne pour un dosage est aussi très bonne pour une recherche qualitative. Quand il y a très peu d'arsenic il faut l'identifier en transformant l'arsenic en acide arsénique et en faisant la réaction de coloration avec du nitrate d'argent.

Ces traces d'arsenic ne peuvent pas être pesées, il faut employer les artifices suivants : ne pouvant peser l'arsenic on procède par comparaison avec une série d'anneaux obtenus avec des quantités connues d'arsenic.

Avec 0,1 mgr. d'arsenic on obtient déjà un anneau très net. Si on opère avec 0,001 mgr. l'anneau doit avoir un mm. de longueur. A partir d'une très grande opacité on peut peser le tube à condition de possèder une microbalance.

Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand s'est fait construire à cet effet une balance avec laquelle il peut peser jusqu'à 1/500 de mgr.

La première difficulté qu'il faut vaincre c'est d'amener l'arsenic à l'état purement métalloïdique. A partir du moment où l'arsenic est introduit dans l'appareil tout se passe régulièrement; tout au contraire la première partie est très délicate à mener et peut être cause de beaucoup d'erreurs.

Il faut d'abord purifier l'acide nitrique qui bien qu'il soit dit pur renferme souvent de l'arsenic; pour cela on le distille dans une cornue en l'additionnant de 10 % d'acide sulfurique; on distille tranquillement et cet acide déjà très fortement purifié est redistillé une seconde fois avec une nouvelle addition d'acide sulfurique. On arrive ainsi à retenir dans chaque distillation les $^5/_6$ de l'arsenic contenu dans l'acide nitrique. C'est à dire que si on opère avec un acide nitrique des plus purs. qui ne renferme pas plus de 1/3.000.000 d'arsenic, on arrive à la premiére distillation à réduire cette quantité à 1/18.000.000 et à la dernière distillation on obtient un acide avec 1/600.000.000, c'est à dire avec 0,001 mgr. d'arsenic dans 600 gr. d'acide.

L'acide sulfurique aussi doit être très pur parce que l'on s'en sert dans la destruction de la matière organique. Pour le purifier on l'additionne, après l'avoir étendu avec 4 à 5 fois son volume d'eau, d'une certaine quantité de sulfate d'argent; on fait passer le courant d'acide sulfhydrique et l'arsenic passe à l'état de sulfure d'arsenic; on filtre le sulfure d'argent et les traces de sulfure d'arsenic precipités, et on a plus qu'à concentrer l'acide sulfurique dans une capsule de porcelaine jusqu'à l'apparition de fumées blanches.

La purification du zinc est la plus difficile; on doit opérer par voie sèche. Pour cela on fond le métal dans un creuset et on agite la masse avec un bois vert; ceci a pour objet d'introduire dans la masse des gaz qui la soulèvent et favorisent l'agitation; il faut distiller des proportions assez élevées de zinc pour obtenir du zinc bien purifié.

En possession d'acide sulfurique et d'acide nitrique purs on peut commencer la destruction de la matière organique de la

façon suivante : on introduit la matière organique coupée en petits morceaux dans une capsule de porcelaine assez grande et audessus on verse un mélange de deux parties d'acide nitrique plus une partie d'acide sulfurique. On place le tout sur le fourneau à gaz et on n'oublie pas de mettre au-dessous de la capsule une toile métallique ainsi qu'un rond métallique perforé destiné à éviter le surchauffage des bords tout en assurant le chauffage du fond de la capsule. On chauffe de façon à évaporer les acides ; la masse noircit, et on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il se dégage des fumées blanches qui cette fois ne sont pas dues à l'acide sulfurique mais aux acides gras de la matière organique. Finalement apparaissent les fumées blanches dues à l'acide sulfurique. Il se dépose des flocons noirs, on filtre et dans le liquide l'arsenic doit se trouver sous la forme d'acide arsénique ; on réduit l'acide arsénique à acide arsénieux au moyen de l'anhydride sulfureux très pur et reconnu exempt d'arsenic. On chauffe à l'ébullition pour éliminer l'anhydride sulfureux et on traite ensuite par l'acide sulfhydrique. Cette dernière opération doit se faire d'une façon aussi modérée que possible. Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand recommande de procéder de la manière suivante : on introduit le liquide dans un ballon muni d'un bouchon traversé par un tube ; au début le bouchon ne doit pas être complètement poussé, de cette manière l'air contenu dans l'appareil peut se dégager ensuite on ferme complètement le ballon jusqu'à obtention d'une légère pression d'acide sulfhydrique. On laisse ainsi jusqu'au lendemain et il se dépose alors des flocons de matière organique qui entraînent l'arsenic. On filtre dans un tout petit filtre et ce filtre est ensuite traité par l'ammoniaque pure exempte d'arsenic, ammoniaque étendue de 5 à 6 parties d'eau. On obtient une liqueur jaune brun que l'on recueille dans une petite capsule de porcelaine. On évapore au bain-marie pour chasser l'ammoniaque en excès et on attaque ensuite par le mélange d'acide nitrique et acide sulfurique. Ceci donne une masse noirâtre qu'on reprend par l'eau, laisse reposer un moment et filtre ; en général après le filtrage le liquide est assez pur pour être introduit dans l'appareil à réduction.

Ces opérations sont longues mais cependant elles ne donnent pas la totalité du métalloïde. On n'a pas chimiquement détruit la matière organique, on l'a amenée à des formes qui ressemblent à des acides humiques; ces acides humiques retiennent toujours de l'arsenic. Pour reconnaître la présence de l'arsenic dans les tissus Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand recommande de faire la série d'opérations suivantes: On fait une première attaque et on obtient un anneau que nous appellerons A; on met le résidu noir dans la capsule de porcelaine et on l'attaque une seconde fois de la même manière que la première; après cette deuxième attaque la quantité d'arsenic qui sera retenue par les matières humiques sera nécessairement inférieure à la premiére et on obtient un anneau B sensiblement plus petit que l'anneau A.

Si on a la patience de faire une troisième attaque on obtient un anneau C qui diffère très peu de B. Ceci est un fait qui se produit quand les acides employés sont purs car si on emploie des acides impurs on a finalement une série d'anneaux qui représentent une quantité constante de métalloïde et qui peut servir pour indiquer l'impureté des réactifs que l'on emploie. L'arsenic peut être introduit à l'état d'impureté non seulement par les acides mais aussi par l'acide sulfhydrique; en effet dans l'acide sulfhydrique il y a toujours de l'arsenic selon toute vraisemblance à l'état d'hydrogène arsénié, car il y a toujours de l'arséniure de fer dans le sulfure; dans ces conditions lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans le liquide on y fait passer en même temps de l'hydrogène arsenié. Il faut éviter cet hydrogène arsénié.

Comme il y en a très peu on pourrait évidemment réduire la quantité d'hydrogène sulfuré mais M. le Prof. G. Bertrand trouve que cette solution n'est pas bonne et qu'il vaut mieux préparer de l'hydrogène sulfuré pur.

Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand prépare pour cela du monosulfure de sodium en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans de la soude. En traitant ensuite ce monosulfure de sodium par l'acide sulfurique il obtient un dégagement d'acide sulfhydrique exempt d'hydrogène arsénié. Si on fait bouillir le monosulfure de sodium avant de s'en servir on ob-

tient de l'acide sulfhydrique absolument pur. Si on fait passer l'acide sulfhydrique dans de l'acide nitrique pur toute trace d'hydrogène arsénié reste dissoute dans l'acide nitrique.

Toutes ces difficultés ont amené M. le Prof. G. Bertrand a se servir de la bombe en platine pour la destruction de la matière organique et c'est ainsi qu'il a acquis la certitude qu'il y a de l'arsenic dans tous les tissus.

Il existe encore d'autres méthodes pour la reconnaissance de l'arsenic. Le premier procédé était basé sur l'action de l'hydrogène arsénié sur le bichlorure de mercure, méthode décrite en 1874 par deux chimistes français Mayençon et Bergeret et désignée dans les livres comme réaction de Gutzeit. Quand on fait passer de l'hydrogène arsénié dans un tube qui contient une bandelette de papier à filtre imbibée de bichlorure de mercure, le chlore du bichlorure se substitue peu à peu à l'hydrogène arsénié. Ces combinaisons ont une couleur jaune pâle d'abord mais qui s'accentue peu à peu pour devenir jaune serin. Cette réaction est très sensible quand on la pratique avec des fractions d'arsenic de l'ordre de quelques millièmes de mgr. On peut opèrer comparativement en préparant toute une série de bandelettes de papier de mêmes dimensions imbibées de solutions de titres connus; c'est la méthode employée pour la reconnaissance de l'arsenic dans les eaux. L'ennui de cette méthode c'est que la combinaison ne se conserve pas, la tache disparait. Mails il y a un perfectionnement dû à J. Cribier en 1921 et qui consiste à tremper la bandelette de papier dans une solution de iodure de potassium a 10 %. La tache réagit sur l'iodure de potassium et passe du jaune au brun. L'intensité de la coloration est vingt fois plus grande et la sensibilité de la réaction est de l'ordre de 20 millièmes de mgr.

Il y a une autre réaction très connue et qui est dûe à deux chimistes français Engel et Bernard et qui consiste à précipiter l'arsenic à l'état d'arsenic par l'acide hypophosphoreux. Quand dans une solution fortement acide (HCl) d'arsénite ou d'arseniate on ajoute de l'acide hypophosphoreux on voit précipiter l'arsenic à l'état métalloïdique. On prépare le réactif de la façon suivante: A un gramme d'hypophosphite de sodium, on ajoute un gramme d'eau et

10 gr. d'acide chlorhydrique. Le chlorure de sodium se dépose on filtre et on a ainsi un réactif très commode pour reconnaître la présence de l'arsenic. Pour cela on chauffe un peu de la solution où l'on fait la recherche de l'arsenic avec un peu du réactif, on chauffe au bain-marie á l'ébullition et au bout d'un moment l'arsenic est précipité. Il y a un dépôt très volumineux d'arsenic sous forme de flocons.

Si au lieu de décomposer l'hydrogène arsénié par la chaleur on le conduit jusqu'à l'extrémité du tube á dégagement et on l'allume on voit toute une série de phénomènes. Tant qu'il ne se dégage que de l'hydrogène la flamme est incolore. Dès que l'hydrogène arsénié atteint la flame celle-ci change de couleur, elle devient vert bleuâtre et est accompagnée d'une odeur d'ail. Si on écrase cette flamme avec le fond d'une petite capsule l'hydrogène arsénié vient se condenser sur la partie froide et produit une petite tache noire de forme ronde.

Dans cette vieille méthode on obtient les meilleurs résultats avec une petite flamme de 1 mm. à 2 de longueur et on peut obtenir une tache très nette avec une quantité d'arsenic de l'ordre de 1/1.000 de mgr. On doit écraser la flamme durant un temps très court; on surveille la tache et dès qu'elle ne s'agrandit plus on retire la capsule.

* * *

Troisième conférence technique

RECHERCHE ET DOSAGE DU BORE

Dans cette conférence M. le Professeur Gabriel Bertrand décrit les méthodes qui lui ont permis de doser et de reconnaître les très petites quantités de bore contenues dans les tissus animaux et végétaux. Ces méthodes ne présentent rien d'original; les bases sont l'utilisation de méthodes connues et perfectionnées et qui grâce à l'adjonction de certains artifices permettent de doser ce métalloïde avec une très grande certitude et une très grande sensibilité.

La recherche qualitative peut être faite en se servant de deux réactions celle qui est basée sur la coloration de la flamme et celle qui se base sur la coloration du papier de curcuma. Mais pour que ces réactions donnent le maximum de sensibilité et de précision il est absolument nécessaire de se servir de réactifs très purs. Pour la première recherche les réactifs dont on doit se servir sont : l'acide sulfurique, l'alcool méthylique, la soude et l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique contient très souvent des traces de bore ; pour le purifier, la méthode la plus simple, consiste à diluer une certaine quantité d'acide avec un demi volume d'eau et ensuite de concentrer ce mélange. Pour cela on évapore à feu nu jusqu'à formation de fumées blanches ; à ce moment le bore qui est à l'état d'acide métaborique s'est hydrolysé et est entraîné par les premières vapeurs d'acide sulfurique. Cette opération ne réussit pas à coup sûr. M. le Professeur Gabriel Bertrand pense que cette difficulté se doit à ce que plusieurs molécules d'acide borique se condensent et il est alors très difficile de l'éliminer. Pour éviter cet inconvénient M. le Prof. G. Bertrand a remplacé l'acide sulfurique par de l'acide phosphorique préparé à partir de l'anhydride phosphorique. L'anhydride phosphorique peut aussi se préparer à partir du phosphore, 50 gr. suffisent, et ensuite on ajoute de l'eau goutte à goutte jusqu'à faire 100 gr. L'acide ainsi préparé est très concentré et s'est toujours montré exempt de bore du premier coup. Mais l'acide phosphorique présente encore un autre avantage et c'est que lorsqu'on le fait agir sur les cendres il déplace très difficilement l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique et presque pas l'acide nitrique. Le dernier perfectionnement de la méthode est donc de prendre de l'acide phosphorique au lieu d'acide sulfurique.

L'alcool méthylique est très difficile à purifier ; il contient toujours du borate de méthyle et pour l'en purifier le mieux c'est de le faire bouillir avec un petit morceau de sodium. La saponification n'est jamais complète du premier coup aussi on fractionne et on perd les premières portions qui renferment toujours du borate alcoolique.

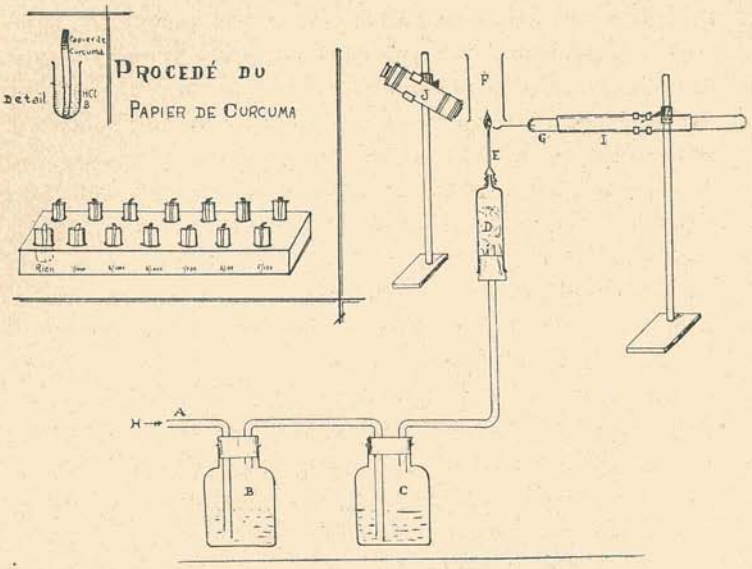
Quand à la soude en raison de son origine elle renferme

toujours du bore. Comme pour l'acide phosphorique, pour avoir de la soude exempte de bore il faut la préparer à partir du sodium, le transformant en soude par traitement avec de l'eau. Pratiquement il y a des précautions à prendre car si on verse de l'eau sur le sodium il peut se produire une explosion ; il est préférable de mettre tout d'abord quelques gouttes d'alcool méthylique purifié, il se forme ainsi un alcoolate auquel on peut ajouter de l'eau goutte à goutte sans aucun danger. On étend ensuite de façon à obtenir une solution á peu près normale.

L'acide chlorhydrique heureusement est presque toujours exempt de bore. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait en distiller une certaine quantité dans des appareils en verre et perdre les premières portions.

La méthode de la reconnaissance du bore par la coloration de la flamme est connue depuis longtemps et a été décrite pour la première fois par Turner. Quand on traite un borate par un fluorure en présence d'acide sulfurique, il se forme un fluorure de bore, composé très volatile qui donne à la flamme une magnifique coloration verte. Les artifices qui entrent en jeu sont les suivants : il faut tout d'abord produire une flamme d'hydrogène complètement incolore. Pour cela on prépare de l'hydrogène dans un appareil de Kipp au moyen de zinc pur, exempt de phosphore, d'arsenic et de soufre ; on fait alors passer l'hydrogène dégagé dans une solution de permanganate de potassium acide, puis dans une deuxième solution de permanganate alcaline (flacon B). L'hydrogène ainsi lavé est ensuite dirigé pour être desséché dans un troisième flacon (flacon C) qui contient de l'acide sulfurique. Finalement il faut prendre une précaution absolument indispensable : filtrer le gaz à travers un filtre de coton qui retiendra les bulles de liquide extrêmement fines qui entraînées par la flamme pourraient peut-être la colorer. Pour faire cette opération M. le Prof. G. Bertrand se sert d'un petit appareil (lettre D du dessin) constitué par un corps de seringue de Pravaz fermé par une aiguille en platine irridié terminée par un trou perpendiculaire à l'axe de façon que la flamme soit absolument perpendiculaire à la section circulaire

de l'aiguille ; on remplit le corps de la seringue de coton hydro-



phile et on ferme par un bouchon perforé dans lequel passe le tube de verre qui amène le gaz. Enfin M. le Prof. G. Bertrand a encore imaginé un autre dispositif élémentaire qui consiste dans l'emploi d'une petite cheminée en verre (lettre F) placée inmmédiatement au-dessus de la flamme et dans le même axe, ce qui facilite la condensation des vapeurs.

Si avec un appareil dans ces conditions on approche de la petite flamme d'hydrogène une spatule en platine avec un peu du mélange dans lequel on fait la recherche du bore, les vapeurs qui se dégagent sont entraînées dans la flamme vers les parties latérales et, s'il y a du bore, lui communiquent une belle coloration verte. Dans ces conditions il suffit de quantités extrêmement petites de bore pour colorer la flamme.

Bien que cette coloration soit très caractéristique on peut s'assurer néanmoins de la présence du bore par l'examen spectral. Pour cela on fixe à une hauteur convenable un petit spectroscope de poche (lettre J) et la présence du bore est alors révélée avec la plus grande précision par la présence des trois raies caractéristiques du spectre de la flamme de ce métalloide.

Mais alors comment arrive-t-on à mettre le mélange sur l'extrémité de la petite spatule en platine? Il y a plusieurs moyens; quand il y a un excès de matière borée on broie la substance dans un mortier en agathe avec du fluorure de calcium pur et on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pour former une pâte; on râcle avec la spatule la pâte de fluorure où la solution de bore a été desséchée et on l'approche de la flamme. Quand on a affaire a une quantité de bore qui n'est pas négligeable 1/100 de mgr. par exemple il est facile d'obtenir la réaction et elle dure assez longtemps mais pour des quantités beaucoup plus petites 1/1.000 de mgr. par exemple la coloration est plus faible et dure peu de temps. Il faut se mettre dans l'obscurité; mais alors surgit une autre difficulté; comment fait-on pour maintenir au point voulu la petite spatule de platine? Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand a imaginé pour cela le dispositif suivant: on dispose un tube de verre qui sert de guide (lettre I) et dans lequel on fait glisser la spatule (lettre G) et une fois la distance réglée on met un petit tube de caoutchouc qui sert à retenir la spatule dans le tube. Avec ces dispositifs et les perfectionnements apportés à la réaction de Turner on peut caractériser jusqu'à 1/10.000 de mgr. de bore.

La deuxième réaction est celle du papier de curcuma décrite pour la première fois par le pharmacien français Desfosses mais qui est généralement attribuée à Rose. Cette réaction se base sur le fait suivant: le papier de curcuma trempé dans un acide fort donne une coloration, dans un acide faible il ne donne pas de coloration sauf avec l'acide borique. Mais cette réaction n'offre ainsi aucune sécurité puisqu'il suffit d'une trace d'acide fort dans l'acide borique pour obtenir une coloration.

Voici comment Desfosses faisait la réaction: il ajoutait quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la solution du borate ou d'acide borique, il ajoutait une feuille de papier de curcuma et la faisait sécher dans une étuve, le papier se colorait en rouge vif. Mais pour obtenir de bons résultats il fallait des quantités notables d'acide borique; avec moins d'un ½ mgr. la réaction n'est plus nette.

Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand et son collaborateur Monsieur Agulhon ont transformé cette réaction en une réaction ultra sensible qui permet de déceler jusqu'à 1/50.000 de mgr. de bore. Desfosses avait encore fait observer que la coloration rouge du papier de curcuma vire au bleu lorsqu'on le trempe dans de l'eau ammoniacale. Pour obtenir la coloration rouge avec virage au bleu il doit y avoir au moins 1/10.000 de mgr. de bore. Ce degré de sensibilité ne peut s'obtenir par le simple procédé de Desfosses. Il faut pour cela concentrer toute la solution à la pointe d'une fine bandelette de papier. On met cette solution dans une petite éprouvette dont la capacité totale est d'environ 3 cc.; elle porte un trait de jauge à 1,5 cc.; on verse au-dessus de la solution de l'acide chlorhydrique et on complète avec de l'eau de lavage jusqu'à 1,5 cc.; on place alors une petite bande de papier de curcuma qui ne doit pas avoir plus de 3 mm. de largeur et ne doit pas dépasser de plus de 15 mm. On abandonne la solution à l'air libre et par capillarité elle monte jusqu'en haut de la bande où elle s'évapore et est remplacée par une nouvelle quantité. De cette façon toute la solution se concentre à l'extrémité de la bandelette. Grâce à tous ces dispositifs la réaction a atteint une sensibilité extrême.

Quand on désire se servir de cette méthode pour l'étude des matières végétales ou animales il faut tout d'abord préparer les cendres. On mouille avec un peu de soude pure pour saturer l'acidité naturelle de la matière organique et jusqu'à obtention d'une franche alcalinité. Il n'est pas indispensable d'aller jusqu'à disparition de toute trace de charbon, mais il faut séparer préalablement l'acide borique quantitativement à l'état de borate; en effet la réaction ne marche bien qu'avec du borate pur, en cas contraire les réactions sont moins sensibles. Pour obtenir de la réaction le maximum de sensibilité il est absolument indispensable de débarrasser les cendres de toutes les impuretés et de faire que tout le bore se trouve à l'état d'acide borique. Le plus simple est de transformer le bore à l'état de borate de méthyle par la méthode de Gooch et Rosenblatt; on met les cendres dans un ballon, on y introduit un peu d'acide phosphorique 5 cc., les carbonates sont trans-

formés en phosphates et il y a une légère effervescence; on mélange bien et on verse sur le tout de l'alcool méthylique préalablement purifié et vérifié pur et on distille. On recueille le distillat dans une petite capsule dans laquelle on met préalablement 4 gouttes de soude normale préparée à partir du sodium; on recueille l'alcool méthylique en excès et la quantité de soude suffit pour saturer tout le borate de méthyle; on évapore à sec et on a alors un résidu formé par la soude en excès plus ou moins carbonatée, et par le borate de sodium qui correspond à la totalité du bore contenu dans les cendres. C'est ce petit résidu qui sera dissout dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et versé dans la petite éprouvette pour la réaction du papier de curcuma. On met 4 gouttes d'acide chlorhydrique N/10, quantité suffisante pour saturer largement les 4 gouttes de soude.

D'autre part on a préparé une solution titrée d'acide borique et une solution contenant 1/10 de mgr. d'acide borique et par des dilutions convenables on prépare toute une série de solutions; on remplit des petites éprouvettes avec des solutions dont la concentration en bore est connue et on marque à quelle hauteur sur la petite bande de papier arrive la coloration. L'intensité et la grandeur de la partie colorée est en rapport direct avec le contenu en bore de la solution.

Avec:		la coloration atteint sur le papier une longueur de:
0,100	mgr.	8 mm.
0,050	—	7 —
0,010	—	5 —
0,005	—	3 —
0,001	—	2 —
0,0005	—	1,5 —
0	. . . . .	0

Pour apprécier la quantité de bore contenue dans une solution on procède par comparaison avec les solutions titrées. Voir le dispositif adopté sur le dessin qui accompagne ces lignes.

Voilá donc comment par la méthode du papier de curcuma on peut faire la recherche et le dosage du bore.

La réaction qui se base sur la coloration de la flamme ne peut être que qualitative mais par contre sa sensibilité est extrême. Pour cette méthode M. le Prof. G. Bertrand recommande d'évaporer le résidu dans une capsule et de gratter la pâte de fluorure avec une spatule de platine et de porter à la flamme. Pour la flamme d'hydrogène M. le Prof. G. Bertrand recommande qu'elle ne soit ni trop petite ni trop grande, elle doit avoir environ 1 cm. de long. On ne doit pas faire entrer la spatule dans la flamme parce que les sels de calcium et de soude seraient suffisamment volatilisés pour colorer la flamme. Au dessous de 0,0005 mgr. la réaction tombe dans la limite de sensibilité.

Au cours de cette conférence M. le Prof. G Bertrand a démontré l'existence du bore dans le vin, existence qui a été extrêmement discutée à l'époque où l'on ne disposait pas des dispositifs qui ont été décrits au cours de cette conférence.

Cette conférence et celle qui précede, furent illustrées par notre camarade Monsieur Cosme Lazzaro a qui nous adressons ici nos sincères remerciements.

* * *

Quatrième conférence technique

DOSAGE DU CUIVRE, ZINC, NICKEL ET COBALT

Dans cette conférence, M. le Professeur Gabriel Bertrand va décrire la méthode qu'il a étudiée avec M. Mokragnatz pour doser simultanément ou successivement dans un même échantillon, que ce soit un tissu animal ou végétal, ou de la terre arable, le cuivre, le zinc, le nickel et le cobalt.

Si on veut faire cette détermination dans un tissu d'origine vivante, il faut commencer par détruire la matière organique soit par chauffage dans le four à moufle ou mieux par oxydation au moyen de l'acide nitrique. Pour détruire la matière

organique dans le four à moufle il faut prendre quelques précautions un peu particulières. Il faut brûler la matière organique répandue sur une grande surface mais en petite épaisseur et on doit toujours faire cette destruction en deux temps. Dans le premier temps on chauffe jusqu'à ce que la substance devienne charbonneuse ; on épuise alors par l'eau et on filtre. On retire ainsi par lavage les sels alcalins qui en entrant en fusion protégeraient le charbon et ne permettraient pas de le brûler complètement. Le filtre est remis dans la moufle. Ces précautions sont nécessaires pour éviter des pertes de nickel à l'état de combinaison oxycarbonée ; il n'a pas été démontré par l'expérience directe qu'il y ait des pertes notables de nickel mais cela pourrait arriver, et c'est une mesure de garantie qu'il est bon d'adopter quand on opère de cette manière.

La destruction par l'acide nitrique offre toutes les garanties possibles. On doit obtenir une solution absolument limpide. L'acide nitrique doit être additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique qu'on évapore ensuite. La destruction dans la bombe de platine est un procédé excellent mais d'un prix très élevé. Habituellement on opère par la méthode de destruction ignée.

Lorque les cendres sont obtenues on les dissout dans l'acide chlorhydrique dont on chasse l'excès par une évaporation au bain-marie, sans cependant aller trop loin, on ajoute de l'eau et on verse la solution dans une fiole qui renferme de l'eau, de l'ammoniac et de la chaux ; on peut aussi se servir d'eau de chaux, qu'on rend fortement ammoniacale. La solution des cendres se trouve neutralisée par l'ammoniac et il se forme un précipité abondant. Ce précipité renferme tout le silicium à l'état de silicate, tout l'aluminium sous forme d'aluminate, tout le fer, tout le phosphore, et par conséquent on a débarrassé ainsi les cendres d'un grand nombre de corps gênants pour l'analyse. On peut aussi séparer le manganèse en ajoutant un peu d'eau oxygénée. On filtre ou on centrifuge pour séparer le précipité du liquide qui renferme tout le cuivre tout le zinc, tout le nickel et tout le cobalt. Le précipité est redissout dans un peu d'acide chlorhydrique et

versé dans le même flacon que la solution antérieure avec de l'eau, de l'ammoniac et de la chaux.

Les deux solutions sont introduites dans un autre matras et sont chauffées à l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trace d'ammoniac dans le liquide, non seulement libre, mais aussi combinée a l'état de chlorure d'ammonium; ceci se fait facilement quand il y a assez de chaux dans le liquide. Quand il ne se dégage plus d'ammoniac on ajoute un peu d'eau de chaux et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait chassé les dernières traces, ce qui se reconnait au moyen d'un papier de tournesol qu'on laisse un certain temps dans le col du matras. On facilite la conduite de cette opération en versant dans la solution quelques gouttes de phénol phtaléine qui coloreront le liquide en rouge persistant par la chaux malgré le départ de l'ammoniac.

Dans ces conditions la chaux précipite et entraîne les métaux, le zinc à l'état de zincate, le cuivre, le cobalt et le nickel à l'état d'oxyde plus ou moins anhydres, certainement anhydre pour le cuivre. On filtre ce précipité peu volumineux mais très dense et qui n'a aucune tendance à boucher le filtre. Cette opération a un double but: premièrement de séparer les substances qui pourraient gêner pour le dosage, et deuxièmement de rassembler les quatre métaux dans un très petit volume.

Lorsque la filtration est terminée et qu'on a bien lavé le précipité et la fiole avec de l'eau de chaux, on redissout le tout avec de l'acide chlorhydrique 1/10, et la solution est filtrée. On recueille la solution dans une petite fiole, on lave bien et on a ainsi la solution des quatre métaux à l'état de chlorures plus du chlorure de calcium. Il faut opérer de façon que dans ce liquide la concentration en acide chlorhydrique soit au moins N/20. Comme on a mis de l'acide à 10 % dans les lavages il ne faut pas trop étendre. Si on a trop étendu on remet de l'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir la concentration indiquée. Dans ces conditions on peut précipiter le cuivre par l'acide sulfhydrique sans crainte d'entraîner la plus petite trace de zinc.

Première séparation: le cuivre par l'acide sulfhydrique.

On sature le liquide d'acide sulfhydrique et quand tout le cuivre a précipité on le laisse jusqu'au lendemain pour qu'il ait le temps de floculer; on peut redissoudre le précipité et doser par l'électrolyse. S'il n'y a que des traces de métal on peut traiter la solution par l'ammoniac et faire une comparaison au colorimètre avec une solution titrée de cuivre.

Ayant ainsi éliminé le cuivre, le liquide filtré (avec les eaux de lavage) renferme les trois autres métaux. On le passe dans une capsule et on évapore à sec au bain-marie. Le grand excès d'acide chlorhydrique libre est évaporé avec l'eau et il reste un très petit résidu qu'on reprend par un très petit volume d'eau, on neutralise avec de l'ammoniac (une à deux gouttes) et on réacidifie avec de l'acide citrique jusqu'à réaction acide franche. Dans cette solution citrique on fait passer le courant d'acide sulfhydrique; le zinc seul précipite, le cobalt et le nickel restent dissouts. Le précipité est d'un blanc pur. Si on opèrait en solution acétique, le cobalt et le nickel précipiteraient avec le zinc et gêneraient l'opération; avec l'acide citrique on a un précipité de sulfure de zinc, pur, du premier coup. Une fois obtenu le sulfure de zinc on le laisse floculer et on le sépare ensuite par filtration; on le lave avec de l'eau saturée d'acide sulfhydrique; ce précipité est redissout dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique et recueilli dans une petite capsule. On évapore à sec et, dès que les vapeurs blanches cessent de se dégager, on a du sulfate de zinc anhydre, que l'on peut peser. Pour plus de sûreté on peut le redissoudre dans de l'eau à laquelle on ajoute un peu d'acide sulfurique et évaporer de nouveau à sec. Les deux poids doivent être les mêmes.

Pour le nickel et le cobalt comme ils se trouvent très dilués il faut commencer par évaporer tout à sec. Cependant dans la plupart des cas on peut se contenter de rendre le liquide obtenu par séparation du sulfure de zinc, légèrement alcalin avec de l'ammoniac; s'il y a du nickel on voit le liquide virer au noir, on rajoute une toute petite goutte de sulfure d'ammonium et on laisse pendant un jour. Le précipité flocule; il est formé de sulfure de nickel et de sulfure de cobalt. On peut par ce moyen rassembler sur un tout petit filtre la tota-

lité des deux métaux. On sèche le précipité sur son filtre, on le grille et on redissout les cendres dans l'acide chlorhydrique très concentré au bain-marie. Le nickel se redissout aisément mais le cobalt au contraire est très difficile à redissoudre, il se forme un sesquioxyde de cobalt très résistant à l'acide chlorhydrique.

Ayant donc redissout totalement ces oxydes, on évapore à sec, on reprend par un peu d'eau, et on transvase dans un tout petit tube. Avec les eaux de lavage on ne doit pas dépasser 3 à 5 cc. On ajoute une solution alcoolique á 1/100 de diméthylglyoxime dans de l'alcool à 90 - 95 degrés; et une goutte d'ammoniac à 2 %. Avec quelques centièmes de mgr. de nickel on voit se former un précipité rouge cristallisé en fines aiguilles: c'est la combinaison de la diméthylglyoxime avec le nickel, réaction dûe au chimiste russe TSCHUGAEFF (1905). Cette combinaison renferme pour une molécule de nickel deux molécules de diméthylglyoxime

Il y a dans cette combinaison extrêmement peu de nickel (20,3 % de Ni). Il faut au moins cinq parties de réactif pour une partie de nickel. Dans les expériences cela ne représente que quelques gouttes de solution.

Le précipité est recueilli sur un filtre, on a la précaution de mouiller préalablement le filtre et de ne pas le remplir plus haut que la moitié parce que ce précipité est très grimpant. On lave avec un peu d'eau et on fait ensuite sècher le tout. Pour pouvoir apprécier la quantité de combinaison formée le mieux est de mettre le filtre ainsi desséché dans le tube à essai où la réaction s'est produite. On couvre le tout avec du chloroforme et l'on fait bouillir quelques minutes; la combinaison du nickel avec la diméthylglioxime est assez soluble dans le chloroforme, surtout à l'ébullition. On filtre et on recueille dans une capsule de porcelaine préalablement tarée; on évapore au bain-marie et on pèse la combinaison de diméthylglyoxime; en multipliant par le facteur 0,203 on a la quantité de nickel.

Ce dosage réussit avec des quantités assez grandes de précipité. S'il n'y a que des traces de métal on opère de la même manière mais au lieu d'avoir un précipité abondant on n'ob-

tient qu'une petite tache rouge qu'on traite par une petite quantité de chloroforme, un c.c. et laisse évaporer tranquillement; on compare cette dernière tache avec d'autres produites avec des quantités connues de nickel et on a ainsi un moyen d'apprécier le nickel même lorsqu'il n'y en a que quelques millièmes de mgr.

Dans le liquide de filtration se trouve le cobalt; on doit le voir tout de suite car lorsqu'on traite le cobalt comme le nickel par la diméthylglyoxime il se fait aussi une combinaison. Cette combinaison est très soluble et d'une coloration brune. On peut comparer l'intensité de la coloration obtenue avec celles d'une échelle faite avec des solutions titrées. Pour trouver et doser le cobalt il faut évaporer à sec la totalité du liquide car il contient beaucoup d'impuretés: de la diméthylglyoxime, des sels d'ammonium. On porte ce résidu dans le four à moufle et le cobalt se trouve dans le résidu à l'état de sesquioxyde. On le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré; la dissolution est facilitée si on ajoute quelques gouttes d'aldéhyde formique. On évapore à sec la dissolution de chlorure de cobalt et on redissout le résidu dans ½ cc. d'eau; avec les eaux de lavage on arrive à avoir jusqu'à 2 cc. de solution, et dans cette solution on ajoute la diméthylglyoxime plus l'ammoniac. Dans cette quantité la coloration est appréciable et le dosage peut se faire par comparaison.

C'est avec cette méthode que l'on peut doser simultanément ces quatre métaux dans les tissus animaux et végétaux. Dans la terre arable les quantités de ces métaux sont assez grandes pour que l'on puisse faire un dosage en opérant sur 50 gr. de terre et le précipité peut être apprécié à la balance si la sensibilité est de l'ordre de 1/10 de mgr.

Les sept première conférences et les conférences techniques eurent bien à la Faculté des Sciences Exactes Physique et Naturelles, les autres à la Faculté de Médecine.

Buenos Aires, Août, Octobre 1925.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES PUBLICATIONS

de M. le Prof. GABRIEL BERTRAND

1891

(1) Recherches sur quelques dérivés du xylose. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. V, p. 546-547 et p. 554-557.

(2) Sur la constitution de la xylite et du xylose. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. V, p. 740-742.

(3) Sur quelques réactions colorées des hydrates de carbone. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. V, p. 259-261.

(3 *a*) Remarque à propos d'une réclamation de priorité injustifiée de M. Tollens au sujet de certaines réactions colorées des hydrates de carbone. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. VI, p. 212.

1892

(4) Détermination spécifique du xylose. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. VII, p. 404 et p. 499-502.

(5) Recherches sur la composition immédiate des tissus végétaux. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXIV, p. 1492-1494.

(6) Sur la composition immédiate du tissu ligneux. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. VII, p. 468-469.

(7) Sur la matière colorante du pollen (en collaboration avec. M. G. Poirault). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXV, p. 828-830.

(8) Sur les zincates alcalino-terreux. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXV, p. 939-941. *Errata* se rapportant à cette note. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXV, p. 1028.

1893

(9) Sur la composition chimique de l'essence de Niaouli. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVI, p. 1070-1073.

(9 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. IX, p. 292 et p. 432-437.

(9 *b*) Etude chimique de l'essence de Niaouli. *B. gén. Th.*, t. CXXII, p. 420-428.

(10) Sur la toxicité comparée du sang et du venin de Crapaud commun (*Bufo vulg.*), considérée au point de vue de la sécrétion interne des glandes cutanées de cet animal (en collaboration avec M. Phisalix), *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVI, p. 1080-1082. *C. R. Soc. Biol.*, 9e s., t. V, p. 477-479.

(10 *a*) Recherches sur la toxicité du sang de Crapaud commun (en colloration avec M. Phisalix). *Arch. Physiol.*, 5e s., t. V, p. 511-517.

(11) Toxicité du sang de la Vipère (*Vipera aspis L.*), en commun avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVII, p. 1099-1102. *C. R. Soc. Biol.*, 9e s., t. V, p. 997-999.

(12) Sur la composition des coprolithes et du bitume contenus dans le boghead d'Autun. (Inclus dans la Note de MM. B. Renault et C. E. Bertrand.) *Ind. min.*, 3e s., t. VII, p. 517-518.

(13) Sur les pigments lutéiniques des champignons (en collaboration avec M. Poirault), à propos d'une note de M. Heim. *B. Soc. Bot.*

1894

(14) Le xylose ou sucre, de bois. *Thèse de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris*, 63 pages avec figures. Editée par la Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Duois, à Paris.

(15) Sur la présence de glandes venimeuses chez les couleuvres et toxicité du sang de ces animaux (en collaboration avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVIII, p. 76-79.

(15 *a*) Même titre. *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. I, p. 8-11.

(16) Atténuation du venin de Vipère par la chaleur et vaccination du cobaye contre ce venin (en collaboration avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVIII, p. 288-291.

(16 *a*) Recherches expérimentales sur le venin de Vipère. Atténuation par la chaleur et vaccination contre ce venin (en collaboration avec M. C. Phisalix). *Arch. Physiol.*, 5e s., t. VI, p. 567-582.

(17) Réponse à M. Calmette (en collaboration avec M. C. Phisalix). *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. I, p. 124-126.

(18) Sur la propriété antitoxique du sang des animaux vaccinés contre le venin de Vipère (en collaboration avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVIII, p. 356-358. *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. I, p. 111-113.

(18 *a*) Propriétés antitoxiques du sang des animaux vaccinés contre le venin de Vipère. Contribution à l'étude du mécanime de la vaccination contre ce venin (en colloration avec M. C. Phisalix). *Arch. Physiol.*, 5e s., t. VI, p. 611-619.

(19) Observations à propos de la note de M. Calmette relative au venin des serpents (en collaboration avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVIII, p. 935-936.

(20) Sur la réclamation de M. Calmette à propos du sang antitoxique des animaux immunisés contre le venin des serpents (en collaboration avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVIII, p. 1071-1072.

(21) Sur le latex de l'arbre à laque. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXVIII, p. 1215-1218.

(21 *a*) Sur le latex de l'arbre à laque et sur une nouvelle diastase contenue dans ce latex. *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. I, p. 478-480.

(21 *b*) Recherches sur le latex de l'arbre à laque du Tonkin. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. II, p. 674-675 et p. 717-721.

(22) Sur les effets de l'ablation des glandes à venin chez la Vipère (*Vipera aspis* Linné); en collaboration avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXIX, p. 919-921.

(22 *a*) Même titre. *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. I, p. 747-749.

(23) Sur la pectase et sur la fermentation pectique (en collaboration avec M. Mallèvre). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXIX, p. 1012-1014.

(24) Toxicité comparée du sang et du venin de la Vipère (*Vipera aspis* L), (en collaboration avec M. C. Phisalix). *Arch. Physiol.*, 5e s., t. VI, p. 147-157.

(25) Recherches sur les causes de l'immunité naturelle des couleuvres contre le venin de Vipère. Toxicité du sang et glandes venimeuses (en collaboration avec M. C. Phisalix). Arch. Physiol., 5e s., t. VI, p. 423-432.

1895

(26) Nouvelles recherches sur la pectase et sur la fermentation pectique (en collaboration avec M. Mallèvre). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXX, p. 110-112. *Erratum* au sujet de cette Note. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXX, p. 172.

(27) Sur la laccase et sur le pouvoir oxydant de cette diastase. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXX, p. 266-269.

(27 *a*) Sur le pouvoir oxydant de la laccase. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIII, p. 259-260 et p. 361-365.

(27 *b*) La laque du Tonkin et sa diastase oxydante. *B. Mus. Hist. nat.*, t. I, p. 134-136.

(28) Examen du miel produit par une Poliste de Basse Californie. *B. Mus. Hist. nat.*, t. I, p. 38-39.

(29) Influence de la saison sur la virulence du venin de Vipère (en collaboration avec M. C. Phisalix). *B. Mus. Hist. nat.*, t. I, p. 66-67.

(30) Sur quelques particularités relatives aux venins de Vipère et de cobra (en collaboration avec M. C. Phisalix). *B. Mus. Hist. nat.*, t. I, p. 129-131.

(31) Sur l'emploi et le mode d'action du chlorure de chaux contre la morsure des serpents (en collaboration avec M. C. Phisalix). *B. Mus. Hist. nat.*, t. I, p. 221-224.

(31 *a*) Sur l'emploi et le mode d'action du chlorure de chaux contre la morsure des serpents venimeux (en collaboration avec M. C. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXX, p. 1296-1298. *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. II, p. 443-445.

(32) Présentation d'un nouveau filtre (au nom de M. Grandjan). *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIII, p. 756.

(33) Sur la recherche et la présence de la laccase dans les végétaux. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXI, p. 166-168.

(33 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIII, p. 756 et 1095-1098.

(34) La laccase dans les champignons (en collaboration avec M. E. Bourquelot). *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. II, p. 579-582.

(34 *a*) Même titre. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXX, p. 783-786.

(35) Le bleuissement et le noircissement des champignons (en collaboration avec M. E. Bourquelot). *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. II, p. 582-584.

(36) Recherches sur l'immunité du Hérisson contre le venin de Vipère (en collaboration avec M. C. Phisalix). *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. II, p. 639-641.

(37) Composition chimique des cuticules de Bothrodendrons du culm de Tovarkovo. (Inclus dans la note de M. Renault). *B. Soc. Hist. nat. d'Autun*, t. VIII et *B. Hist. nat.*, t. I, p. 324-328.

(38) Sur la diffusion de la pectase dans le règne végétal et sur la préparation de cette diastase (en collaboration avec M. Mallèvre). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXI, p. 726-728.

(39) Sur l'emploi du sang de Vipère et de couleuvre comme substance antivenimeuse (en collaboration avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXI, p. 745-747. *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. II, p. 751-753.

(26 *a*) Observations sur la fermentation pectique (en collaboration avec M. A. Mallèrve). *B. Mus. Hist. nat.*, t. I, p. 291-293.

(36 *a*) Comment le Hérisson résiste aux morsures de la Vipère (en collaboration avec. M. C. Phisalix). *M. Mus. Hist.* nat., t. I, p. 294-296.

(23 *a*) Recherches sur la pectase et sur la fermentation pectique (I) (en collaboration avec M. Mallèvre). *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIII, p. 4 et p. 77-82.

(26 *a*) Recherches sur la pectase et sur la fermentation pectique (II) (en collaboration avec M. Mallèvre). *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIII, p. 252-256.

(22 *b*) Sur les effets d'ablation des glandes venimeuses chez la vipère au point de vue de la sécrétion interne (en collaboration avec M. C. Phisalix, *Arch. Physiol*, 5 e s., t. VIII, p. 100-106.

(40) Variation de virulence du venin de Vipère (en collaboration avec M. C. Phisalix). *Arch. Physiol.*, 5e s., t. VII, p. 260-265.

(31 *b*) Sur l'emploi et mode d'action du chlorure de chaux contre la morsure des serpents venimeux (en collaboration avec M. C. Phisalix). *Arch. Physiol.*, 5e s., t. VII, p. 523-531.

1896

(41) Préparation biochimique du sorbose, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXII, p. 900-903.

(41 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XV, p. 625 et p. 627-631.

(42) Sur les rapports qui existent entre la constitution chimique des composés organiques et leur oxydabilité sous l'influence de la laccase. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXII, p. 1132-1134. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XV, p. 689-690 et p. 791-793. (La note des *C. R. Ac. Sc.* porte par erreur "composition" au lieu de "constitution").

(43) Sur une nouvelle oxydase, ou ferment soluble oxydant, d'origine végétale. *C. R. Ac. Ss.*, t. CXXII, p. 1215-1217.

(43 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XV, p. 689-690 et p. 793-797.

(44) Sur la présence simultanée de la laccase et de la tyrosinase contenues dans le sucs quelques champignons. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIII, p. 463-465.

(44 *a*) Sur la séparation de la laccase et de la tyrosinase contenues dans le suc de certains champignons. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XV, p. 1218-1220.

(45) Observations sur quelques nouveaux dérivés de la série des pentoses: l'acide lixonique et la lixite. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XV, p. 548 et p. 592-594.

(38 *a*) Sur la diffusion de la pectase dans le règne végétal et sur la préparation de cette diastase. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XV, p. 31-33.

(46) Sur les relations qui existent entre les deux procédés d'immunisation contre les venins: l'accoutumance et la vaccination (en collaboration avec M. C. Phisalix). *B. Mus. Hist. nat.*, t. II, p. 36-39.

(47) Sur l'existence, à l'état normal, de substances antivenimeuses dans le sang de quelques mammifères sensibles au venin de Vipère (en collaboration avec M. C. Phisalix). *B. Mus. Hist. nat.*, t. II, p. 100-104.

(41 *b*) La préparation biochimique du sorbose. *B. Mus. Hist. nat.*, t. II, p. 113-116.

(42 *b*) Sur les rapports qui existent entre la constitution chimique des composés organiques et leur oxydalilité sous l'influence de la laccase. *B. Mus. Hist. nat.*, t. II, p. 161-164.

(43 *b*) Sur une nouvelle oxydase ou ferment soluble oxydant, d'origine végétale. *B. Mus. Hist. nat.*, t. II, p. 206-208.

(44 *b*) Sur la séparation de la laccase et la tyrosinase contenues dans le suc de certains champignons. *B. Mus. Hist. nat.*, t. II, p. 358-360.

(47 *a*) Sur l'existence, à l'état normal, de substances antivenimeuses dans le sang de quelques mammifères sensibles au venin de Vipère (en collaboration avec M. C. Phisalix). *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. III, p. 396-398.

(48) Remarques sur la toxicité du sang de Cobra capello (en collaboration avec M. C. Phisalix). *C. R. Soc. Biol.*, 10e s., t. III, p. 858-859.

(27 *c*) La laque et la laccase. Contribution à la connaissance des oxydations diastasiques. *Arch. Physiol.*, 5e s., t. VIII, p. 23-31.

(49) Les ferments oxydants dans les champignons (en collaboration avec M. E. Bourquelot). *J. Pharm. chim.*, 6e s., t. III, p. 97-102.

(50) Sur la coloration des tissus et du suc de certains champignos au contact de l'air (en collaboration avec M. E. Bourquelot). *J. Pharm. chim.*, 6e s., t. III, p. 177-182.

(51) La coloration du jus de betteraves et les ferments solubles oxydants. *B. Ass. chim.*, t. XIV, p. 19-22.

(52) Sur l'existence de diastases oxydantes chez les végétaux et sur quelques cas où elles interviennent. *Ann. agron.*, t. XXI, p. 116-131.

(53) Composition chimique des gaz occlus dans le charbon de Saint-Eloi (Puy de Dôme). [Inclus dans la note de M. B. Renault]. *B. Soc. Hist. nat. d'Autun.*, t. IX.

(54) Les oxydases ou ferments solubles oxydants. *Conférence à la Societé chimique de Paris* (décembre 1896), publiée dans le volume des conf. faites à la Soc. chim. de Paris de 1893 à 1900, p. 193-218 (1903).

(27 *d*) Les ferments oxydants. *Conférence faite au laboratoire de M. Friedel.*

1897

(55) Les oxydases. Notice sur l'état général de la question, contenant des résultats inédits, publiée dans l'édition de 1897 de *l'Agenda du Chimiste.*

(56) Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIV, p. 1032-1035.

(56 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XVII, p. 577-578 et p. 619-624.

(57) Sur l'action oxydante des sels manganeux et sur la constitution chimique des oxydases. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIV, p. 1355-1358.

(57 *a*) Sur le pouvoir oxydant des sels manganeux et sur la constitution chimique de la laccase. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XVII, p. 753-756.

(56 *a*) De la nécessité du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. *B. Mus. Hist. nat.*, t. III, p. 173-176.

(57 *b*) Sur la constitution chimique des oxydases. *B. Mus. Hist. nat.*, t. III, p. 263-265.

(58) Recherches sur la laccase, nouveau ferment soluble à propriétés oxydantes. *Ann. Chim. Physiq.*, 7e s., t. XII, p. 115-140.

(59) Nouvelles recherches sur les ferments oxydants ou oxydases. *Ann. agron.*, t. XXII, 385-399.

1898

(60) Action de la fleur du vin sur la sorbite. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVI, p. 653-656. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIX, p. 302-305. *B. Mus. Hist. nat.*, t. IV, p. 123-124.

(61) Action de la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVI, p. 762-765. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIX, p. 259 et p. 347-349.

(62) Sur le produit d'oxydation de la glycérine par la bactérie du sorbose. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVI, p. 842-844.

(63) Préparation biochimique de la dioxyacétone cristallisée. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVI, p. 984-986.

(63 *a*) Sur la préparation biochimique de la dioxyacétone (propanediolone). *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIX, p. 371 et p. 502-507.

(63 *b*) Transformation de la glycérine par la bactérie du sorbose. *B. Mus. Hist. nat.*, t. IV, p. 167-169.

(64) Action de la bactérie du sorbose sur le sucre de bois. *B. Mus. Hist. nat.*, t. IV, p. 293-295.

(64 *a*) Même titre. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVII, p. 124-127.

(65) Action de la bactérie du sorbose sur les sucres aldéhydiques. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVII, p. 728-731. *Errata* se rapportant à cette Note. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVII, p. 842.

(65 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XIX, p. 947-948 et p. 999-1005. *B. Mus. Hist. nat.*, t. IV, p. 330-332.

(65 *b*) Recherches sur la production biochimique du sorbose. *Ann. I. P.*, t. XII, p. 385-399 (avec 2 figures).

(66) Le mécanisme de la fermentation alcoolique et les expériences de Buchner. *Rev. gen. Sc.*, p. 907-910.

1899

(67) La culture des organismes inférieurs dans l'eau de mer diversement modifiée (en collaboration avec MM. P. Dulflocq et P. Lejonne). *B. Soc. méd. Hôp.*, 3e s., t. XVI, p. 89-110.

(68) L'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVIII, p. 742-745.

(68 *a*) Sur l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXI, p. 323 et p. 434-439.

(68 *b*) Même titre. *B. Mus. Hist. nat.*, t. V, p. 192-194.

(69) L'arbre à chilté et le chilté. *B. Mus. Hist. nat.*, t. V, p. 134-136.

(70) Sur la production synthétique d'albumine soluble par le bacille virgule de Massaouah. *B. Mus. Hist. nat.*, t. V, p. 194-196.

(71) Sur quelques propriétés de la dioxyacétone, en relation avec le degré d'agrégation moléculaire. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIX, p. 341-344. *Errata* se rapportant à cette Note. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIX, p. 422.

(72) Sur la présence de la mannocellulose dans le tissu ligneux des plantes gymnospermes. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIX, p. 1025-1028.

(72 *a*) Même titre. *B. Mus. Hist. nat.*, t. V, p. 431-434.

1900

(72 *b*) Constitution des tissus ligneux des divers végétaux. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXIII, p. 66.

(72 *c*) Sur la présence de la mannocellulose dans le tissu ligneux des plantes gymnospermes. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXIII, p. 87-90.

(73) Sur l'oxydation de l'érythrite par la bactérie du sorbose; production d'un nouveau sucre: l'érythrulose. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXX, p. 1330-1333.

(74) Sur l'hydrogénation de l'érythrulose et la préparation d'une nouvelle érythrite: l'érythrite droite. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXX, p. 1472. 1475.

(74 *a*) Sur l'oxydation de l'érythrite par la bactérie du sorbose; production de deux nouveaux sucres: le d-érythrulose et la d-érythrite. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXIII, p. 497-498 et p. 681-686.

(75) Procès verbaux sommaires du *Congrès international de chimie pure*, tenu à Paris du 17 au 27 juillet 1900. Imprimerie nationale, 1901. (68 pages).

1901

(76) Sur la composition chimique du Café de la Grande Comore. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXII, p. 162-164.

(76 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXV, p. 226 et p. 379-381.

(77) Sur les érythrites actives (en collaboration avec M. L. Maquenne). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXII, p. 1419-1421.

(77 *a*) Même ttire. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXV, p. 740-743.

(78) Sur une différianciation biochimique des deux principaux ferments du vinaigre (en collaboration avec M. R. Sazerac). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXII, p. 1504-1507.

(78 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXV, p. 731-734.

(79) Sur l'érythrite racémique (en collaboration avec M. Maquenne). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXII, p. 1565-1567. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXV, p. 743-745.

(80) Sur une expérience de M. Berthelot relative à la transformation de la glycérine en sucre par le tissu testiculaire. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIII, p. 887-890.

(81) Sur le bleuissement de certains champignons. *C. R. Ac. Sc.* t. CXXXIII, p. 1233-1236.

1902

(82) Sur les principes actifs de venin de Crapaud commun. (*Bufo vulgaris* L.) (en collaboration avec M. Phisalix). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXV, p. 46-48. *B. Sc. pharm.*, t. V, 211-214.

(83) Sur la nature de la bufonine. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXV, p. 49-51. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXVII, p. 1130-1133. *B. Sc. pharm.*, t. V, p. 285-287.

(84) Sur l'extraction du bolétol. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXIV, p. 124-126.

(84 *a*) Sur le bleuissement de certains Champignons du genre "Boletus". *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXVII, p. 18 et p. 454-459. *B. Sc. pharm.*, t. V, p. 63-68. *Ann. I. P.*, t. XVI, p. 179-184.

(85) Sur l'existence de l'arsenic dans la série animale. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXV, p. 809-812.

(85 *a*) Même titre. *B. Sc. pharm.*, t. V, p. 329-332.

(85 *b*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXVII, p. 1139 et p. 1233-1236. (Mémoire dans lequel manquent quelques indications bibliographiques figurant dans le 85 *a*).

(80 *a*) Sur une ancienne expérience de M. Berthellot, relative à la transformation de la glycérine en sucre par le tissu testiculaire. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXVII, p. 79-83. *B. Sc. pharm.*, t. V, p. 7-10.

(86) Recherche et dosage de la caféine dans plusieurs espèces de café. *Agr. prat.*, 2e année, p. 211-213. *B. Sc. pharm.*, t. V, p. 283-285.

(87) Sur l'existence de l'arsenic dans l'organisme. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXIV, p. 1434-1437. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXVII, p. 644 et p. 847-851.

(87 *a*) Sur la recherche et sur l'existence de l'arsenic dans l'organisme. *Ann. I. P.*, t. XVI, p. 553-561.

(88) Sur la recherche de très petites quantités d'arsenic. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXVII, p. 851-854.

1903

(85 *c*) Nouvelles recherches sur l'arsenic dans l'organisme. Présence de ce métalloïde dans la série animale. *Ann. I. P.*, t. XVII, p. 1-10.

(89 *a*) Sur l'existence de l'arsenic dans l'œuf de la Poule. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXVI, p. 1083-1085.

(89 *a*) Sur l'existence de l'arsenic dans l'œuf des oiseaux. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXIX, p. 790-794. *Ann. I. P.*, t. XVII, p. 516-520.

(90) Emploi de la bombe calorimétrique pour démontrer l'existence d'arsenic dans l'organisme. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXVII, p. 266-268.

(90 *a*) Emploi de la bombe calorimétrique de M. Berthellot pour démontrer l'existence de l'arsenic dans l'organisme. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXIX, p. 850-851 et p. 920-925. *Ann. I. P.*, t. XVII, p. 581-586. *B. Sc. pharm.*, t. VII, p. 305-310.

(91) Sur l'oxydation du gayacol par la laccase. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXVII, p. 1269-1272.

(92) Régulateur de pression pour distillations fractionnées sous pression réduite. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXIX, p. 776-778.

(93) Séparateurs pour distillations fractionnées sous pression réduite. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXIX, p. 778-779.

(94) Sur la recherches et sur la preuve de l'existence de l'arsenic chez les animaux. *Ann. chim. Physiq.*, 7e s., t. XXIX, p. 242-275.

(95) Les engrais complémentaires. *Bericht V. intern. Kongrees für angew. Chemie, Berlin*, t. III, p. 839-840.

1904

(96) Sur les relations du chromogène surrenal avec la tyrosine. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXVIII, p. 649-650.

(97) Sur la composition chimique et la formule de l'adrénaline. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXIX, p. 502-504.

(97 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXXI, p. 1188-1193. *B. Sc. pharm.*, t. X, p. 189-193. *Ann. I. P.*, t. XVIII, p. 672-677.

(98) Sur un nouveau sucre des baies de Sorbier. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXIX, p. 802-805. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXXI, p. 1299 et t. XXXIII, p. 166--168. *B. Sc. pharm.*, t. X, p. 317-319.

(99) Sur la synthèse et la nature chimique de la sorbiérite. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXXIX, p. 983-986. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXXIII, p. 114-115, et t. XXXV, p. 264-267 (année 1905). *B. Sc. pharm.*, t. XI, p. 7-10 (janvier 1905).

(91 *a*) Action de la laccase sur le gayacol. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXXI, p. 211-212 et p. 185-190. *Ann. I. P.*, t. XVIII, p. 116-120. *B. Sc. pharm.*, t. IX, p. 15-19.

(100) Sur les caractères physiques de l'adrénaline. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXXI, p. 1289-1292. *B. Sc. pharm.*, t. X, p. 253-255.

(101) Etude biochimique de la bactérie du sorbose. *Thèse de doctorat ès sciences physiques. Ann. chim. Physiq.*, 8e s., t. III, p. 181-288. (Avec 4 figures).

1905

(102) Sur les cafés sans caféine. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLI, p. 209-211. *B. Sc. pharm.*, t. XII, p. 152-153. (Par suite d'une erreur typographique, les analyses manquent dans cette dernière publication).

(103) Sur l'état de la matière au voisinage du point critique (en collaboration avec M. J. Lecarme). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLI, p. 320-323.

(104) Sur l'emploi favorable du manganèse comme engrais. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLI, p. 1255-1257. *Errata* relative à cette Note. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLII, p. 68.

(105) Sur le dosage de l'arsenic par la méthode de Marsh (en collaboration avec M. Vamossy). B. Soc. chim., 3e s., t. XXXIII, p. 1219.

(106) Le manganèse dans la nature. Conférence de chimie du Laboratoire de M. H. Moissan. *Rev. gén. chim.*, 7e année, t. VIII, p. 205-217, numéro du 11 juin 1905.

(107) Le domaine actuél de la chimie biologique (Leçon d'ouverture du cours de chimie biologique de la Faculté des Sciences). *Rev. gén. Sc.*, p. 451-464. (31 mai).

1906

(104 *a*) Sur l'emploi favorable du manganèse comme engrais. *VIe Congresso internazionale di chimica applicata*, Rome, 1906, p. 425-428.

(108) Sur la l-idite cristallisée de synthèse (en collaboration avec M. A. Lanzenberg). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIII, p. 291-294. Erratum relatif à cette Note. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIII, p. 352.

(109) La vicianine, nouveau glucoside cyanhydrique contenu dans les graines de Vesce. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIII, p. 832-834.

(110) Sur une méthode extrêmement sensible de précipitation du zinc (en collaboration avec M. M. Javillier). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIII, p. 900-902. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. I, 1907, p. 6 et p. 63-66. *B. Sc. pharm.*, t. XIII, p. 651-653.

(111) Sur la répartition de la vicianine et de sa diastase dans les graines des légumineuses (en collaboration aves Mlle. L. Rivkind). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIII, p. 970-972.

(112) Remarque sur les diastases. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXXV, p. 147.

(113) Sur le dosage du carbone dans les alcaloïdes et les substances organiques difficilement combustibles. *B. Soc. chim.*, 3e s., XXXV, p. 454-455.

(108 *a*) Sur la préparation et les caractères de la l-idite cristallisée (en collaboration avec M. A. Lanzenberg). *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXXV, p. 706 et p. 1073-1079.

(114) Le dosage des sucres réducteurs. *B. Soc. chim.*, 3e s., t. XXXV, p. 1285-1299. *B. Ass. chim.*, t. XXIV, p. 1017-1030. *B. Sc. pharm.*, t. XIV, p. 7-18.

(115) Action du ferment bulgare sur le lait (en collaboration avec M. G. Weisweiller). *Ann. I. P.*, t. XX, p. 977-990.

(115) Einwirkung des bulgarischen Fermentes auf die Milch (en collaboration avec M. G. Weisweiller). *Liebig's Ann.*, t. CCCLI, p. 486-503. (Publication en allemand du mémoire des *Ann. I. P.*).

(116) Sur le dosage de l'arsenic par la méthode de Marsh (en collaboration avec M. Zoltan Vamossy). *Ann. Chim. Physiq.*, 8e s., t. VII, p. 523-536.

(117) Sur l'état de la matière au voisinage du point critique (en collaboration avec M. J. Lecarme). *Ann. Chim. Physiq.*, 8e s., t. VII, p. 279-288.

1907

(118) Influence des acides sur l'action de la laccase. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLV, p. 340-343.

(118 *a*) Recherches sur l'influence paralysante exercée par certains acides sur la laccase. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. I, p. 1120-1131. *Ann. I. P.*, t. XXI, p. 673-685.

(119) Sur une méthode permettant de doser de très petites quantités de zinc (en collaboration avec M. M. Javillier). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLV, p. 924-926.

(120) Sur l'existence d'une tyrosinase dans le son de froment (en collaboration avec M. W. Muttermilch). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIV, p. 1285-1288.

(120 *a*) Sur la tyrosinase du son de froment (en collaboration avec M. W. Muttermilch). *B. Soc. chim.*, 4e *s.*, *t. I*, p. 754 et p. 837-841. *B. Sc. pharm.*, t. XIV, p. 1-4.

(121) Action de la tyrosinase sur quelques corps voisins de la tyrosine. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLV, p. 1352-1355.

(122) Sur le phénomène de la coloration du pain bis (en collaboration avec M. W. Muttermilch). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIV, p. 1444-1446.

(122 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. I, p. 754 et p. 1048-1051. *B. Sc. pharm.*, t. XIV, p. 501-504.

(122 *b*) Recherches sur le mode de coloration du pain bis (en collaboration avec M. W. Muttermilch). *Ann. I. P.*, t. XXI, p. 833-841.

(109 *a*) La vicianine nouveau glucoside cyanhydrique contenu dans les graines de Vesce. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. I, p. 151-154. *B. Sc. pharm.*, t. XIV, p. 65-68.

(123) Sur la solubilité du sulfate de strychnine dans le chloroforme. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. 1, p. 306.

(111 *a*) Recherches sur la répartition de la vicianine et de sa diastase dans les graines de Légumineuses (en collaboration avec Mlle. L. Rivkind). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. I, p. 497-501. *B. Sc. pharm.*, t. XIV, p. 161-164.

(124) Le dosage du soufre dans le caoutchouc vulcanisé. *Caoutc. et G. p.*, 4e. année, p. 1201-1204 (numéro du 15 juillet 1907).

(125) Sur la sorbiérite, nouveau sucre extrait des baies du Sorbier. *Ann. Chim. Physiq.*, 8e s., t. X, p. 450-457.

(126) Les oxydases. Conférence de la séance de clôture du *VIIe Congrès international de Physiologie*, tenu à Heildberg (16 avril 1907).

1908

(127) Tyrosinase et tyrosine racémique (en collaboration avec M. M. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLVI, p. 304-306.

(127 *a*) Sur la façon dont agit la tyrosinase sur la tyrosine racémique (en collaboration avec M. M. Rosenblatt). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. III, p. 394-398. *Ann. I. P.*, t. XXII, p. 425-429. *B. Sc. pharm.*, t. XV, p. 197-200.

(128) Préparation et caractères de la l-talite cristallisée (en collaboration avec. M. P. Bruneau). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLVI, p. 482-484. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. III, p. 495-497. *B. Sc. pharm.*, t. XV, p. 258-260.

(119 *a*) Sur une méthode permettant de doser de très petites quantités de zinc (en collaboration avec M. M. Javillier). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. III, p. 2 et p. 114-117. *B. Sc. pharm.*, t. XV, p. 7-10.

(121 *a*) Recherches sur la mélano génèse: action de la tyrosinase sur divers corps voisins de la tyrosine. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. III, p. 335-343. *Ann. I. P.*, t. XXII, p. 381-389 (1908). *B. Sc. pharm.*, t. XV, p. 65-72.

(129) Un nouveau sucre cristallisé, le perséulose, à sept atomes de carbone. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLVII, p. 201-203.

(130) Sur la constitution de la vicianine I (en collaboration avec M. G. Weisweiller). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLVII, p. 252-254.

(131) Le tournage au gras ou poissage du caoutchouc. *Caoutc et G. p.*, t. V, p. 1941-1944.

1909

(132) Action des acides sur la peroxydiastase (en collaboration avec Mlle. M. Rosenband). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLVIII, p. 297-300.

(132 *a*) Recherches sur l'action paralysante exercée par certains acides sur la peroxydiastase (en collaboration avec Mlle. Rosenband). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. V, p. 259-260 et p. 296-302. *Ann. I P.*, t. XXIII, p. 314-320.

(133) Action du ferment bulgare sur divers sucres (en collaboration avec M. F. Duchacek). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLVIII, p. 1338-1340.

(133 *a*) Action du ferment bulgare sur les principaux sucres (en collaboration avec M. F. Duchacek). *Ann. I. P.*, t. XXIII, p. 402-414.

(133 *a*) Ueber die Einwirkung des Bacillus bulgaricus auf verschiedene Zuckerarten (en collaboration avec M. F. Duchacek). *Bioch. Zt.* XX, p. 100-113. (Publication en allemand du mémoire des Ann. I. P., sur le même sujet).

(134) Sur la pseudo-morphine (en collaboration avec M. V. I. Meyer). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLVIII, p. 1681-1683. Errata relatif à cette note. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIX, p. 444.

(134 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. V, p. 842-843 et p. 934-937. *B. Sc. pharm.*, t. XVI, p. 445-448.

(134 *b*) Recherches sur la pseudo-morphine (en collaboration avec M. V. I. Meyer). *Ann. Chim. Physiq.*, 8e s., t. XVII, p. 501-515.

(135) Sur le silicotungstate de nicotine et sur le dosage de cet alcaloïde (en collaboration avec M. M. Javillier), *B. Soc. chim.*, 4e s., t. V, p. 260 et p. 241-248. *B. Sc. pharm.*, t. XVI, p. 7-14.

(136) Sur la constitution du perséulose. *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIX, p. 225-227.

(136 *a*) Le perséulose, nouveau sucre cristallisé à sept atomes de carbone. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. III, p. 883 et t. V, p. 629-632.

(137) La cellase et le dédoublement diastasique du cellose (en collaboration avec M. M. Holderer). *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLIX, p. 1385-1387.

(138) Relation entre l'origine botanique et le poissage du caoutchouc. *Caoutc. et. G. p.*, t. VI, p. 3216-3227.

(139) Les ferments solubles ou diastases. Conférence à l'Association française pour l'avancement des Sciences, le 16 février 1909, à l'hôtel des Sociétes savantes. *Rev. Sc.*, p. 609.

(140) Les pentosanes. *Rev. gén. Sc.*, p. 912-914 (15 décembre 1909).

1910

(141) Le vicianose, nouveau sucre réducteur en C_{11} (en collaboration avec M. G. Weisweiller). *C. R. Ac. Sc.*, t. CL, p. 180-182.

(141 *a*) Même titre. B. Soc. chim., 4e s., t. IX (1911), p. 38-41.

(142) Nouvelles observations sur l'individualité de la cellase (en collaboration avec M. M. Holderer). *C. R. Ac. Sc.*, t. CL, p. 230-232.

(142 *a*) Recherches sur la cellase, nouvelle diastase dédoublant le cellose (en collaboration avec M. M. Holderer). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. VII, p. 149 et p. 177-184. *Ann. I. P.*, t. XXIV, p. 180-188.

(143) Sur la température mortelle des tyrosinases végétales (en collaboration avec. M. M. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CL, p. 1142-1145.

(143 *a*) Même tire. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. VII, p. 557-561. *Ann. I. P.*, t. XXIV, p. 653-657. *B. Sc. pharm.*, t. XVII, p. 311-315.

(144) Sur l'individualité de la cellase et de l'émulsine (en collaboration avec M. A. Compton). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLI, p. 402-404.

(144 *a*) Recherches sur l'individualité de la cellase et de l'émulsine (en collaboration avec M. A. Compton). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. VII, p. 995-998. *Ann. I. P.*, t. XXIV, p. 931-934.

(145) Recherches sur la constitution du vicianose: hydrolyse diastasique (en collaboration avec M. G. Weisweiller). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLI, p. 325-327. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. IX, p. 84-86 (1911).

(146) Sur la constitution du vicianose et de la vicianine (en collaboration avec M. G. Weisweiller). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLI, p. 884-886. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. IX (1911), p. 5 et p. 147-149.

(146 *a*) Sur la constitution de la vicianine (en collaboration avec M. G. Weisweiller). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. VII, p. 1046-1049.

(147) Influence de la température sur l'activité de la cellase (en collaboration avec M. A. Compton). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLI, p. 1076-1079. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. IX, p. 100-103 (1911).

(148) Observations à propos d'une note relative à l'action du ferment bulgare sur les matières protéiques. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLI, p. 1161-1162. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. IX, p. 103-104 (1911).

(149) Sur la recherche de très petites quantités de bore dans l'organisme et dans les mélanges complexes (en collaboration avec M. H. Agulhon). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. VII, p. 87 et 90-99 (avec 1 figure).

(150) Sur le dosage de l'acide borique dans les mélanges complexes et, en particulier, dans les cendres d'origine organique (en collaboration avec M. H. Agulhon). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. VII, p. 87 et p. 125-130 (avec 1 figure).

(151) La composition chimique du Maté du Brésil et de l'infusion de Maté (en collaboration avec M. T. Devuyst). *B. Sc. pharm.*, t. XVII, p. 249-253.

(152) Sur les engrais catalytiques (Résume). *C. R. du VIIe Congrès intern. de Chim. app.*, tenu à Londres en 1909, section VII, p. 159-162 et 167.

(153) Guide pour les manipulations de Chimie biologique (en collaboration avec M. P. Thomas). Un vol. de XXIV, 348 p. avec 53 fig. Edité par P. Dunod et Pinat, à Paris.

1911

(154) Recherche et dosage de petites quantités de manganèse, en particulier dans les substances organiques. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. IX, p. 361-370. *B. Sc. pharm.*, t. XVIII, p. 193-201.

(155) Sur l'hémoglobine comme peroxydase (en collaboration avec M. F. Rogozinski). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLII, p. 148-151.

(155 a) Même titre. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. IX, p. 149-152. *B. Sc. pharm.*, t. XVIII, p. 129-131.

(156) Action du ferment bulgare sur les acides monobasiques dérivés des sucres réducteurs (en collaboration avec M. R. Veillon). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLII, p. 330-332.

(157) Influence du manganèse sur le développement de *l'Aspergillus niger* (en collaboration avec M. M. Javillier). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLII, p. 225-228.

(157 *a*) Même titre. *B. Sc. pharm.*, t. XVIII, p. 65-73. *Ann. P. P.*, t. XXVI, p. 241-249. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XI, p. 213-221 (1912).

(158) Influence combinée du zinc et du manganèse sur le développement de *l'Aspergillus niger* (en collaboration avec M. M. Javiller). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLII, p. 900-902.

(159) Influence du zinc et du manganèse sur la composition minérale de *l'Aspergillus niger* (en collaboration avec. M. M. Javillier). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLII, p. 1337-1340.

(159 *a*) Action combinée du manganèse et du zinc sur le développement et la composition minérale de *l'Aspergillus niger* (en collaboration avec M. M. Javillier). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. IX, p. 629 et t. XI, p. 347-353 (1912), (mémoire rassemblant les résultats exposés dans les notes

158-159). *Ann. I. P.*, t. XXVI, p. 515-521 (juillet 1912). *B. Sc. pharm.*, t. XVIII, p. 321-327.

(160) Action de la chaleur sur l'émulsine (en collaboration avec M. A. Compton). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLII, p. 1518-1521.

(160 *a*) Influence de la température sur l'activité de l'émulsine (en collaboration avec M. A. Compton). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. IX, p. 1071-1082 (avec 5 figures). *Ann. I. P.*, t. XXVI, p. 161-171 (mars 1912).

(161) Influence de la réaction du milieu sur l'activité de la cellase. Nouveau caractère distinctif d'avec l'émulsine (en collaboration avec M. A. Compton). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIII, p. 360-363. (avec 1 figure).

(162) Activation de la sucrase par divers acides (en collaboration avec M. et Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIII, p. 1515-1518.

(163) Le dosage de la nicotine (en collaboration avec M. M. Javillier, *Rev. Vit.* t. XXV, p. 629-633, numéro du 1er. juin 1911.

(164) Les engrais catalytiques et la culture de la Betterave. Conférence au Congrès de l'Assoc. des Chimistes. *B. Ass. chim.*, t. XXVIII, p. 743.

(165) Les infiniment petits chimiques en Agriculture. *In* Hommage à Louis Olivier, p. 25-28. Imp. Maretheux, à Paris.

1912

(166) Sur la réversibilité supposée de l'hydrolyse diastasique de la salicine (en collaboration avec M. A. Compton). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIV, p. 1646-1648.

(167) Sur la présence du manganèse dans la série animale (en collaboration avec M. Medigreceanu). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLV, p. 82-84. Comm. *VIIIe Congrès intern. de Chim. app.*, New-York, t. XV, p. 35 (septembre 1912).

(167 *a*) Recherches sur la présence et la répartition du manganèse dans les organes des animaux (en collaboration avec M. F. Medigreceanu). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XI, p. 834-835 et 857-868. *Ann. I. P.*, t. XXVII, p. 1-11 (janvier 1913).

(168) Sur la présence normale du bore chez les animaux (en collaboration avec M. H. Agulhon). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLV, p. 248-251. Comm. *VIIIe Congrès intern. de Chim. app.*, New-York, t. XXVI, p. 413-415 (septembre 1912).

(169) Sur la fixation temporaire et le mode d'élimination du manganèse chez le Lapin (en collaboration avec M. F. Medigreceanu). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLV, p. 1556-1559.

(170) Emploi du sulfate d'aluminium comme engrais catalytique (en collaboration avec M. H. Agulhon). Comm. *VIIIe Congrès intern. de chim. app.*, New-York, t. XV, p. 37 (septembre 1912).

(171) Emploi du manganèse comme engrais catalytique. Comm. *VIIIe Congrès intern. de chim. app.*, New-York, t. XV, p. 39 (septembre 1912).

(172) Sur quelques résultats obtenus par l'emploi des engrais catalytiques. *B. Ass. chim.*, numéro de avril 1912, p. 681-688.

(173) Extraordinaire sensibilité de *l'Aspergillus niger* vis-à-vis du manganèse. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIV, p. 616-618.

(173 *a*) Extraordinaire sensibilité de *l'Aspergillus niger* vis-à-vis du manganèse. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XI, p. 365 et 400-406. *Ann. I. P.*, t. XXVI, p. 767-773. *B. Sc. pharm.*, t. XIX, p. 193-198.

(174) Sur le rôle capital du manganèse dans la formation des conidies de *l'Aspergillus niger*. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIV, p. 381-383.

(174 *a*) Sur le rôle capital du manganèse dans la production des conidies de *l'Aspergillus niger*. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XI, p. 365 et 494-498. *Ann. I. P.*, t. XXVI, p. 773-777. *B. Sc. pharm.*, t. XIX, p. 321-324.

(175) Sur le manganèse normal du sang (en collaboration avec M. F. Medigreceanu. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIV, p. 941-943.

(175 *a*) Recherches sur le manganèse normal du sang (en collaboration avec M. F. Medigreceanu). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XI, p. 834-835 et 665-680. *Ann. I. P.*, t. XXVI, p. 1013-1029. *B. Sc. pharm.*, t. XIX, p. 449-462.

(162 *a*) Recherches sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence de la sucrase de levure (en collaboration avec M. et Mme. Rosenblatt). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XI, p. 196 et 176-186. *Ann. I. P.*, t. XXVI, p. 321-331.

(176) Activité de la sucrase d'Aspergillus en présence de divers acides (en collaboration avec M. et Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIV, p. 837-839.

(176 *a*) Recherches sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence de la sucrase *d'Aspergillus niger* (en collaboration avec M. et Mme. Rosenblatt). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XI, p. 464-468. *Ann. I. P.*, t. XXVI, p. 932-936.

(177) Sur la présence et la répartition du manganèse dans les organes des animaux (en collaboration avec M. Medigreceanu). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIV, p. 1450-1452.

(178) Sur le rôle des infiniments petits chimiques en Agriculture. C. R. du *VIIIe Congrès intern. de Chim. app.*, t. XXVIII, p. 30-48 (septembre 1912).

[Le Comité d'organisation du Congrès avait demandé 4 conférences: la 1re. à M. Gabriel Bertrand représentant la France, la 2e à M. C. Duisberg représentant l'Allemagne, la 3e à M. William H. Perkin représentant l'Angleterre et la 4e à M. Giacomo Ciamiciam représentant l'Italie]. *Ann. I. P.*, t. XXVI, p. 852-867, avec 1 fig. (novembre 1912). *Rev. Sc.*, p. 65 (18 janvier 1913). *B. Sc. pharm.*, t. XX, p. 41-55 (janvier 1913).

(179) Le jaunissement du papier. Conférence à la *Société d'encouragement pour l'Industrie nationale* (séance du 16 février 1912).

1913

(167 *a*) Recherches sur la présence du manganèse dans la série animale (en collaboration avec M. F. Medigreceanu). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XIII, p. 18-24. *Ann. I. P.*, t. XXVII, p. 282-288.

(180) Activité de la sucrase de Kôji en présence de divers acides (en collaboration avec M. et Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVI, p. 263-263.

(180 *a*) Recherches sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence de la sucrase de Kôji (en collaboration avec M. et Mme. Rosenblatt). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XIII, p. 241-246. *Ann. I. P.*, t. XXVII, p. 366-372.

(181) Sur la composition de l'essence de café: présence de la pyridine (en collaboration avec M. G. Weisweiller). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVII, p. 212-213.

(181 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XV (1914), p. 94-96. *B. Sc. pharm.*, t. XX, p. 705-707.

(182) Sur la présence du bore dans la série animale (en collaboration avec M. H. Agulhon). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVI, p. 732-735. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XIII, p. 549-553.

(168 *b*) Sur la présence normale du bore chez les animaux (en collaboration avec M. H. Agulhon). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XIII, p. 395-397 et t. XV (1914), p. 308.

(183) Sur la présence du bore dans le lait et dans les œufs (en collaboration avec M. H. Agulhon). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVI, p. 2027-2029.

(183 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XIII, p. 824-827.

(184) Sur la présence d'une nouvelle diastase, la salicinase, dans les amandes (en collaboration avec M. A. Compton). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVII, p. 797-799.

(185) Les engrais catalytiques. *B. Soc. Agric. Seine-Inf.*, p. 145-164, avec 6 fig.

(186) Méthode permettant le dosage de quantités extrêmement petites de bore dans les matières organiques (en collaboration avec M. H. Agulhon). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVII, p. 1433-1436, avec 1 fig.

(186 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XV, p. 110 et 197-200. *Ann. Fals.*, t. VII, p. 67-69 (février 1914). *B. Sc. pharm.*, t. XXI, p. 65-68 (février 1914).

(187) Action favorable exercée par le manganèse sur la fermentation acétique (en collaboration avec M. R. Sazerac). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVII, p. 149-151.

(188) Guide pour les manipulations de chimie biologique (en collaboration avec M. P. Thomas). Dexième édition. Un vol. de XXVIII. 468 p., avec 58 fig. Edité par Dunid et Piant, à Paris (Epuisé).

1914

(189) Dosage rapide de l'acide borique normal ou introduit dans les substances alimentaires (en collaboration avec M. H. Agullon). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVIII, pag. 201-204.

(189 *a*) Même titre. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XV, p. 308-309 et 292-295. *Ann. Fals.*, t. VII, p. 119-121 et *B. Sc. pharm.* t. XXI, p. 68-71.

(190) L'argent peut-il, à une concentration convenable, exciter la croissance de *l'Arpergillus niger?* *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVIII, p. 1213-1216.

(191) Sur la thérmo-régénération de la sucrase (en collaboration avec M. M. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVIII, p. 1455-1458. *Errata* relatifs à cette Note. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLVIII, p. 1608. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XV, p. 701 et p. 674-677

(192) Peut-on étendre la thermo-régénération aux diverses diastases de la levure? (en collaboration avec M. M. Rosenblatt). *C. R. Ac., Sc.*, t. CLVIII, p. 1823-1826. *B .Soc. chim.*, 4e s., t. XV, p. 701 et 762-765.

(193) Sur une modification de l'amygdalinase et de l'amygdalase due au vieillissement (en collaboration avec M. A. Compton). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLIX, p. 434-436, avec 1 fig.

(194) Sur l'emploi de la morphine comme analgésique. *B. Ac. Méd.*, 3e s., t. LXXII, p. 264-265.

(194 *a*) Sur l'emploi en obstétrique et en chirurgie de hautes doses de morphine comme analgésique. *B. Sc. pharm.*, t. XXI, p. 497-501 et *Presse méd.* (numéro du 3 décembre 1914), p. 709-710.

(187 *a*) Sur l'action favorable exercée par le manganèse sur la fermentation acétique (en collaboration avec M. R. Sazerac). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XV, p. 588 et 627-630. *B. Sc. pharm.*, t. XXI, p. 321-324. *Ann. I. P.*, t. XXIX, p. 178-181 (avril 1915).

(195) Nouvelle recherche sur l'utilisation du manganèse dans la culture de la Betterave. *B. Ass. chim.*, t. XXXI, 1914.

1917

(196) Sur la digestibilité du pain et la meilleure utilisation du froment. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXV, p. 438-440.

1919

(197) Sur la haute toxicitée de la chloropicrine vis-à-vis de certains animaux inférieurs et la possibilité de cette substance comme parasiticide. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXVIII, p. 742-4.

(198) Action toxique comparée de quelques substances volatiles sur divers insectes. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXVIII, p. 971-5.

(199) Sur la conservation des fruits par le froid sans l'addition de sucre, d'alcool ou d'antisétiques. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXIII, p. 1162-4.

(200) Sur le mécanisme de la conservation des fruits dans de l'eau froide. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXVIII, p. 1285-8.

(201) Guide pour les manipulations de chimie biologique (en collaboration avec M. Pierre Thomas). Troisième édition. Un vol. de 468 p. Edité par Dunod et Pinat, à Paris.

(202) Destruction du charançon au moyen de la chloropicrine (en collaboration avec MM. Brocq-Rousseu et Dassonville). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXIX, p. 880-2.

(203) Influence de la température et d'autres agents physiques sur le pouvoir insécticide de la chloropicrine (en collaboration avec MM. Brocq-Rousseu et Dassonville). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXIX, p. 1059-61.

(204) Action comparée de la chloropicrine sur le charançon et sur le Tribolium (en collaboration avec MM. Brocq - Rousseu et Dassonville). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXIX, p. 1428-30.

(205) Destruction de la punaise des lits (*cimex lectularius*) (en collaboration avec MM. Brocq - Rousseu et Dassonville). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXIX, p. 441-9.

(205 *a*) Sur le traitement de la gale des équidés par les vapeurs de la chloropicrine (en collaboration avec M. Dassonville). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXIX, p. 487-9.

1920

Note nécrologique sur M. Armand Gautier. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXVII, p. 891.

(206) Extermination des rats aux moyen de la chloropicrine (en collaboration avec M. Brocq - Rousseu). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXX, p. 345-7.

(207) Des conditions qui peuvent modifier l'activité de la chloropicrine vis-à-vis des plantes supérieures. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXX, p. 952-4.

(208) Action de la chloropicrine sur la levure et sur la fleur du vin (en collaboration avec Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXX, p. 1350-2.

(209) Action de la chloropicrine sur quelques fermentations bactériennes (en collaboration avec Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXX, p. 1468-71.

(210) La chloropicrine agit-elle sur les ferments solubles? (en collaboration avec Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXX, p. 1468-71.

(211) Sur l'importance de quantités infiniment petites de substances chimiques dans la nutrition. *B. Sc. hyg alimentaire*, t. VII, p. 49-66.

(212) Répartition du zinc dans l'organisme du cheval (en collaboration avec M. Vladesco). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXI, p. 744-6.

(213) Propriétés des substances lacrimogènes et mesure de leur activité. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXI, p. 965-7.

(214) Action de la chloripicrine vis-à--vis des plantes supérieures. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXI, p. 858-60.

1921

(215) Causes de la variation de la teneur en zinc chez les animaux vertébrés (en collaboration avec M. R. Vladesco). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXII, p. 768-70. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXIX, p. 736-9.

(216) Sur une curieuse modification de l'amigdalinase et de l'amigdalase due au vieillissement (en collaboration avec M. A. Compton). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XIX, p. 229-37.

(217) Variation de la teneur en zinc dans l'organisme du lapin (en collaboration avec M. Vladesco). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIII, p. 54-5. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXIX, p. 915-7.

(218) Sur la probable intervention du zinc dans les phénomènes de la fécondation chez les animaux vertébrés (en collaboration avec M. Vladesco). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIII, p. 176-9.

(219) Sur la présence génerale du manganèse dans le règne végétal (en collaboration avec Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIII, p. 333-6. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXIX, p. 910-15.

(219 *a*) Même titre. *Ann. I. P.*, t. XXXV., p. 815-19.

(220) Influence de la température sur l'activité de la salicinase (en collaboration avec M. A. Compton). *Ann. I. P.*, t. XXXV, p. 702-12.

(221) Sur la distribution du manganèse dans les tissus des plantes supérieures (en collaboration avec Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIII, p. 1118-20.

1922

(222) Sur la variation du manganèse contenu dans les feuilles avec l'âge (en collaboration avec Mme. Rosenblatt). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIV, p. 491-93. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXI, p. 345-52.

(223) Sur la variation de la composition chimique de l'eau de mer et l'évaluation de sa teneur en sels (en collaboration avec M. Freundler et Mlle. Ménager). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIX, p. 1251-53.

(224) Sur le zinc contenu dans les organes du lapin et dans quelques autres animaux vertébrés (en collaboration avec M. Vladesco). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXI, p. 268-72.

(225) Sur la présence du nickel et du cobalt dans la terre arable (en collaboration avec M. Mokragnatz). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXV, p. 112-14.

(225 *a*) Sur la présence simultanée du nickel et du cobalt dans la terre arable. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXI, p. 1330-33.

(226) Sur l'importance du zinc dans les aliments des animaux. Expériences faites sur la souris (en collaboration avec M. B. Benzon). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXV, p. 289-92.

(227) Sur la présence du nickel et du cobalt dans les plantes (en collaboration avec M. Mokragnatz). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXV, p. 458-60.

1923

(228) L'œuvre chimique de Pasteur. Conférence faite devant la Société chimique de France le 22 décembre 1922. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXIII, p. 135-54.

(229) Projet de la nomenclature de la chimie biologique. *B. Soc. chim. biol.*, t. V, p. 95-109.

(230) Sur la teneur en zinc du corps et de certains organes des invertébrés (en collaboration avec M. Vladesco). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXIII, p. 341-5.

(231) Sur la préparation et propriétés du procellose, nouveau sucre obtenu à partir de la cellulose (en collaboration avec Mlle. S. Benoist). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXVI, p. 1583-87. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXIII, p. 1451 et suiv.

(232) Sur la nature du cellobiose (en collaboration avec Mlle. S. Benoist). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXVII, p. 85-7.

(233) Sur une méthode permettant de séparer quantitativement d'un mélange complexe de très petites quantités de cuivre, zinc, nickel et cobalt (en collaboration avec M. Mokragnatz. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXIII, p. 1531 et suiv.

(234) Préparation du picrate de vitamine (en collaboration avec M. A. Seidell). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXIII, p. 1242 et suiv.

(235) Séparation de la vitamine antinéurique de la levure sous forme de picrate (en collaboration avec M. A. Seidell). *B. Soc. chim. biol.*, t. V, p. 794-96.

1924

(236) Sur le transport du cuivre à l'état gaseux et sur le cuivre-carbonyle. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXV, p. 41-43.

(237) Le transport du cuivre à l'état gaseux et le cuivre-carbonyle. *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXV, p. 997.

(238) Sur le dosage des différentes formes de manganèse contenues dans la terre arable. *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXV, p. 1522.

(239) Recherches sur l'étouffage des cocons de vers à soie. Etude d'un nouveau procédé à base de chloropicrine. *Ann. I. P.*, t. XXXVIII, p. 529-564.

(240) Observation sur une méthode de microdosage du silicium, et sur la tenuer de certains organes en ce métalloïde. *B. Soc. chim. biol.*, t. VI, p. 656-659.

(241) Sur la nature du "celloïsobiose" (en collaboration avec Mlle. S. Benoist). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXV, p. 58.

(242) Sur un nouveau chromogène cristallisé, l'ésculétol, retiré du marronier d'Inde (en collaboration avec Mlle. I. Djoritch). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXVIII, p. 1233-36.

(243) Sur une sorte de mutation physiologique observée chez les souris (en collaboration avec M. B. Benzon). *B. Soc. chim. biol.*, t. VI, p. 394-98.

(244) Recherches sur l'importance du zinc dans l'alimentation des animaux. Expériences sur la souris. *B. Soc. chim. biol.*, t. VI, p.203-206. *B. S. hyg. alimentaire*, t. XII, p. 15-28.

(245) Sur l'importance physiologique du fer et du zinc (en collaboration avec M. H. Nakamura). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIX, p. 129.

(246) Sur un cas de mutation physiologique chez les souris (en collaboration avec M. H. Nakamura). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIX, p. 320.

1925

(247) Rectification au mémoire de M. P. Thomas, sur une nouvelle réaction de pentoses. *B. Soc. chim.* 4e s., t. XXXVIII, p. 1055

(248) Recherches sur la présence du nickel et du cobalt chez les animaux (en collaboration avec M. Machebœuf). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXVIII, p. 934 et suiv.

(249) Recherches sur la présence du nickel et du cobalt contenus dans

les organes des animaux (en collaboration avec M. Machebœuf). *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXX, p. 1993.

(250) Sur la présence générale du nickel et du cobalt dans la terre arable (en collaboration avec M. Mokragnatz). *B. Soc. chim.*, 4e s., t. XXXVII, p. 554 et suiv.

(251) Recherches sur l'importance physiologique comparée du zinc et du fer (en collaboration avec M. H. Nakamura). *B. Soc. chim. biol.*, t. VII, p. 932-942.

(252) Sur un nouveau cas de mutation physiologique chez la souris (en collaboration avec M. H. Nakamura). *B. Soc. chim. biol.*, t. VII, p. 942-945.

Les abréviations suivantes ont été employées:

Agr. prat. — L'Agriculture pratique dans les pays chauds.
Ann. agron. — Annales agronomiques de P. P. Dehérain.
Ann. Chim. Physiq. — Annales de Chimie et de Physique.
Ann. Fals. — Annales des Falsifications.
Ann. I. P. — Annales de l'Institut Pasteur.
Arch. Physiol. — Archives de Physiologie normale et pathologique.
Bioch. Zt. — Biochemische Zeitschrift.
B. Ac. Méd. — Bulletin de l'Académie de Médecine.
B. Ass. Chim. — Bulletin de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie.
B. gén. Th. — Bulletin général de Thérapeutique.
B. Mus. Hist. nat. — Bulletin du Muséum d'Histoire naturelle.
B. Sc. pharm. — Bulletin des Sciences pharmacologiques.
B. Soc. Agric. Seine-Inf. — Bulletin trimestrel de la Société centrale d'Agriculture du département de la Seine-Inférieure.
B. Soc. chim. — Bulletin de la Société chimique de Paris (jusqu'en 1906) et de France (depuis 1907).
B. Soc. Hist. nat. Autun. — Bulletin de la Société d'Histoire naturelle d'Autun.
B. Soc. méd. Hôp. — Bulletin et Mémoires de la Société médicale des Hôpitaux de Paris.
Caoutc. et G. P. — Le Caoutchouc et la Gutta Percha.
C. R. Ac. Sc. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.
C. R. Soc. Biol. — Comptes rendus des séances de la Société de Biologie.
J. Pharm. Chim. — Journal de Pharmacie et de Chimie.
Ind. Min. — L'Industrie minière.
Liebig's Ann. — Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.
Presse méd. — Presse médicale.
Rev. gén. chim. — Revue générale de chimie pure et appliquée.
Rev. gén. Sc. — Revue générale des Sciences.
Rev. sc. — Revue scientifique.
Rev. Vit. — Revue de Viticulture.

Dr. M. Leguizamón Pondal

LA CIENCIA AL DIA

PERRIN *(Conclusión)*

LA FLUORESCENCIA

Perrín, pensó que la mejor manera de disipar las dudas sobre la realidad molecular consistía en poder percibirlas directamente o por lo menos las fluctuaciones de concentración debidas a la agitación molecular en el seno de una solución diluída.

Observando al microscopio soluciones fluorescentes en débiles espesores, en láminas delgadas (burbujas de jabón) si bien no llegó a ver las moléculas, pudo en cambio constatar hechos nuevos e interesantes.

La técnica operatoria consistía en tomar una gotita de solución fluorescente y aplastarla entre el porta y el cubre objeto de una cuba de Zeiss en cuarzo. El espesor de la cuba era de unos 3 micrones. Un dispositivo ultramicroscópico (cardioide Zsygmondy) permitía iluminar violentamente la preparación, de modo que se percibiese solo la luz fluorescente, sin mezcla de luz excitatriz, en razón del extremo espesor y del débil diámetro (1/10 de milímetro) de la zona líquida iluminada, la conductibilidad impide toda elevación de temperatura.

Antes se admitía que las moléculas de los cuerpos fluorescentes están dotados de un poder singular, que absorbían indefinidamente la luz para devolverla con otro color; pero hay muchas razones para ver en la fluorescencia molecular la manifestación de una transformación química.

Así, unas gotitas extremadamente finas de una solución glicérica de uranina al 14 por ciento, son colocadas sobre una lá-

mina de cuarzo en la que se inmerge el objetivo del microscopio.

Bajo la influencia de la luz excitatriz, el brillo de las gotitas aumenta, llegando al máximo después de unos 60 segundos; y cuando la solución de uranina es al 10 por ciento bastan solamente algunos segundos para llegar a este brillo máximo.

Se puede admitir que en 50 segundos una solución al 14 por ciento es reducida al tenor de 10 por ciento. Si la reducción continúa a esta velocidad, se necesitará alrededor de un cuarto de hora para alcanzar la concentración a la cual la fluorescencia ha prácticamente desaparecido. Basta esperar un minuto después del brillo máximo, para notar esta desaparición.

Es necesario que la tasa de destrucción por la luz sea mucho más elevada cuando la concentración es muy débil, o lo que es lo mismo, una masa dada se destruye tanto más rápido cuanto más diluida sea; y la fluorescencia por unidad de masa es igualmente tanto más grande cuanto más débil sea la concentración.

La emisión de fluorescencia y la velocidad de destrucción del cuerpo fluorescente varían en el mismo sentido; al contrario, la emisión de fluorescencia y la concentración varían en sentido inverso.

Por extensión a la fosforescencia atómica, podemos decir que no deben ser los átomos intactos del neodimio los que fosforecen, sino los que bruscamente, se alteran o se regeneran.

Perrin, insiste sobre la profunda diferencia que hay entre la fluorescencia y la propiedad física a la cual se le atribuye el color de los cuerpos.

El color, por ejemplo, que deja pasar una solución de bromo en cloroformo, es debido a las moléculas de bromo.

Colorantes orgánicos destruídos por la luz. — Muchos de los cuerpos, usados en estas experiencias son materias colorantes, cuyos colores son destruídos por exposición prolongada a la luz. Pudiéndose suponer que en el espectro visible o invisible hay fluorescencia al exponerlas a la luz.

Fluorescencias o fosforescencias atómicas. — Observaciones interesantes se pueden hacer, si se compara a las fluorescencias estudiadas por Perrin, con las fosforescencias y fluorescencias obtenidas sobre substancias inorgánicas excitándolas con la luz, los rayos catódicos, los rayos X, rayos α, β, γ. Parecen principalmente activos, todos los cuerpos que contengan átomos metálicos, y que no posean conductibilidad metálica como los óxidos y los vidrios.

Mientras que las fluorescencias de los cuerpos orgánicos están ligadas a la existencia de las moléculas de los cuerpos, pudiéndoseles llamar fluorescencias moleculares, las fluorescencias o fosforescencias de cuerpos inorgánicos pueden llamarse atómicas, pues caracterizan los átomos metálicos (Crookes). Asi, por ejemplo, las mismas bandas de fluorescencia o fosforescencia caracterizan el neodimio en todos sus compuestos.

En cambio de esta diferencia, se puede encontrar una analogía entre la destrucción que sufren las materias orgánicas al emitir la fluorescencia, con la « fatiga » progresiva que sufren siempre los sólidos a fluorescencia o fosforescencia atómica bajo la acción de una radiación persistente. Tal es la fatiga, que sufre un vidrio largo tiempo expuesto a los rayos catódicos, poniéndose pardo o violáceo.

La fosforescencia implica la regeneración del cuerpo modificado por la luz. — En la fatiga atómica la modificación es reversible.

El calentamiento de los cuerpos alterados por los rayos catódicos, o los rayos α, β ó γ, regenera estos cuerpos en su estado primitivo al mismo tiempo que la luz es emitida, luz en la que se encuentran las bandas características de los metales presentes (termoluminescencia).

Hay mucha similitud entre la termoluminescencia y la fosforescencia de brillo decreciente que emiten los cuerpos después de la acción de radiaciones activas.

Distinción entre fluorescencia, fosforescencia y termoluminescencia. — Hasta los trabajos de Perrin, se había descuidado

hacer una distinción precisa entre fluorescencia y fosforescencia, llamando del primer modo a las fosforescencias de corta duración.

Gracias a los trabajos del profesor de Físico-química de la Sorbona, se acepta que en las fluorescencias las radiaciones modifican los átomos sensibles, y cuando éstos son metálicos, pierden fácilmente un corpúsculo negativo (electrón), corpúsculo que se detendrá a cierta distancia.

Si la expulsión del corpúsculo es acompañada de luz, ésta se enciende y se apaga con la luz excitatriz, es decir es una fluorescencia.

La reintegración del corpúsculo en el átomo, se hace después de la expulsión emitiendo luz, lo que caracteriza la fosforescencia, siendo facilitada por cualquier causa que disminuya la rigidez de los sólidos, tal como el calentamiento, obteniéndose asi la termoluminescencia.

Condiciones de temperatura y viscosidad. — Las variaciones de temperatura y viscosidad son sin acción apreciable sobre la fluorescencia.

La uranina brilla lo mismo en el agua hirviendo que en la fría, en la glicerina en las condiciones del ambiente o refrigerada al aire líquido, y por consiguiente vuelta vitrosa por el crecimiento enorme de su viscosidad.

Concentración óptima. — Stokes, comprobó que la fluorescencia de los cuerpos orgánicos pasa por un máximo, cuando la concentración crece. Lecocq de Boisbaudran, mostró lo mismo estudiando la fosforescencia de las tierras raras. Urbain, precisó para varias substancias, que la fosforescencia crece y pasa por un máximo.

En el caso de una solución fluorescente, la concentración óptima depende del espesor de la capa líquida, siendo inferior al 20 por ciento; y en razón de los pesos moleculares elevados de los cuerpos fluorescentes, es inferior a una concentración molecular deminormal.

Si consideramos la fluorescencia emitida por unidad de masa, vemos que decrece, cuando la concentración aumenta.

Perrin, ha buscado el máximo de fluorescencia al ultramicroscopio en capas, cuyo espesor, a lo más, eran de 3 micrones, comprobando que soluciones de esculina al 30 % y de uranina al 25 % no manifiestan ninguna fluorescencia.

El estudio de los fenómenos de fluorescencia llevaron a Perrin a trabajar con láminas ultradelgadas.

LÁMINAS LÍQUIDAS ULTRADELGADAS

Manchas negras en las burbujas de jabón. — Las manchas negras que se forman en las burbujas de jabón, reflejan la luz; pero muy poco, lo que prueba que su espesor es pequeño en relación a la longitud de onda de la luz visible. En su interior se puede ver formar y crecer otras manchas redondas, más negras, por consiguiente más delgadas. Son las manchas negras de primer y segundo orden, sobre las que Newton llamó la atención.

Reinold, Rücker y después Johonnott, por diversos procedimientos, pero de resultados concordantes, determinaron el espesor de las manchas negras, encontrando 6 micromicrones para la más obscura y el doble para la otra.

Después, el último autor, comprobó al microscopio que las manchas negras son cinco; pero es a Perrin, a quien debemos los detalles de la técnica operatoria, e infinidad de observaciones sobre las propiedades de las manchas negras.

Técnica de Perrin. — Observa las láminas horizontales por auto-colimación. La luz de un arco, reflejado por un prisma, atraviesa el objetivo del microscopio reflejándose sobre la lámina que se desea observar, y atraviesa de nuevo el objetivo después el ocular del microscopio, de manera a hacer percibir por el ojo una imagen neta de la lámina.

Se forma la lámina líquida, pasando un pincel embebido con la solución jabonosa sobre la abertura de un diafragma iris convexo, hacia arriba, para que un débil escurrimiento se produzca entre las láminas, adelgazando gradualmente la lámina líquida.

El diámetro de la lámina varía entre 1 mm. y 2 mm.

El aumento del microscopio es 90 diámetros.

El agua de jabón es preparada al 2,5 por ciento.

En estas condiciones, se ven, primero, las coloraciones de las burbujas de jabón y luego una después de otras las cinco manchas negras.

Luego se ve aparecer sobre las manchas negras y principalmente sobre las más delgadas, unos puntos luminosos animados de movimientos brownianos tan intensos que se perciben aun con un aumento de 50 diámetros.

Estos puntos son gotitas líquidas, que se sueldan cuando se encuentran hasta formar esférulas de varios micrones de diámetro. El fenómeno se exagera si se le sopla o si se le respira el aliento, lo que nos hace pensar que probablemente las gotitas son de agua. Las más grandes están en relación a las láminas negras, como una naranja a un hoja de papel.

La extrema vivacidad del movimiento browniano de estas esférulas muestra que se tiene este movimiento en el aire sin frotamiento apreciable paralelos al plano de la lámina; pero sin desplazamiento posible en la dirección perpendicular a esta lámina. Es un movimiento browniano a dos dimensiones.

Se concibe que el movimiento browniano sea mucho más vivo que en un líquido; porque en la mayor parte de su superficie, la esférula frota solo en el aire.

En fin estas esférulas tan móviles no pasan las líneas que separan las láminas negras de los diversos órdenes.

Agregado de materias fluorescentes. — La belleza de estos fenómenos, es sobrepasada cuando se agrega materias fluorescentes al agua de jabón de las láminas delgadas; y se las observa iluminándolas oblicuamente, de manera a no recibir en el microscopio ni rayos directos, ni rayos reflejados, sino sólo la la luz de la fluorescencia; y también iluminando por autocolimación. En la primera forma pudo Perrin estudiar la fluorescencia óptima, mientras que con la segunda manera de iluminación pudo observar hechos nuevos y singulares, como los siguientes:

Estructura estratificada de las láminas. — Operando con agua de jabón coloreada con 5-10 % de uranina, eosina y esculina, ha comprobado Perrin, que las láminas ultradelgadas están formadas por un gran número de placas de espesor uniforme, de contornos netos y de colores variados siendo uniforme en cada una.

En fin, el movimiento browniano a dos dimensiones se constata por diversas placas; pero tanto menos vivo cuanto más espesas sean.

Influencia de la luz absorbida. — Creyendo que la luz intensa favorece la evolución de la lámina, ilumina unas partes y otras no, se puede constatar por un alumbrado brusco, que la parte de la lámina que había estado al obscuro, había quedado al estado primitivo, siendo neto el contraste con la parte iluminada; y poco a poco la estratificación se extiende por todo. Si se hace cesar la luz, la estratificación persiste, lo que muestra que la luz que ha provocado la aparición no es necesaria para su conservación.

Influencia de la temperatura. — La temperatura facilita la estratificación de las láminas, asi el agua de jabón con uranina da láminas que se estratifican a la obscuridad cuando la temperatura llega a 50 grados.

Láminas líquidas sin jabón. — Las soluciones a que se refieren las experiencias anteriores han sido obtenidas con oleato de sodio al 2,5 por ciento.

Perrin, observó los mismos fenómenos con soluciones de tipo bien diferentes, obtenidas a partir de dos resinas ácidas: la colofonia y la goma-guta, de acuerdo a la técnica siguiente:

A una solución alcohólica de estas resinas las precipita por adición de agua, luego les agrega poco a poco hidrato sódico o potásico viéndose clarificar las soluciones, las que por agitación dan « burbujas de jabón », sin jabón o láminas planas bien persistentes, las que le han permitido comprobar que los líquidos estratificados se comportan como líquidos cristalizados; que el agua de goma-guta y la de colofonia tienen una

tensión superficial mucho más débil que el agua pura, y del mismo orden que la del agua de jabón propiamente dicha.

Como substancias fluorescentes y como sus disolventes ha usado:

Cuerpos fluorescentes	Color	Disolvente
Uranina	verde	glicerina o agua
fluoresceina neutra. .	verde luego azul	» »
fenosafranina	amarillo luego verde	» »
morina.	verde	» »
clorófila	rojo sangre	alcohol
esculina alcalina . . .	azul cielo	glicerina
sales de quinina . . .	» »	glicerina o agua
azul de metileno. . .	rojo sangre	glicerina
tornasol alcalino . . .	rojo ladrillo	»
azul fluorescente. . .	rojo	»
rosa de magdala. . .	»	alcohol o glicerina
antraceno	violeta indigo	xilol

La fluorescencia implica la destrucción del cuerpo fluorescente. — La solución de fluoresceinato de sodio (uranina), al 50 milésimo en la glicerina, excitada por la iluminación de una coloración verde desaparece poco a poco, dejando en su sitio, y en pocos segundos, un círculo negro.

Si se desplaza hacia un costado la preparación se puede observar el sitio negro del primer campo observado y el resto brillante y fluorescente.

Cuando se ilumina de nuevo, parece producirse una regeneración progresiva del cuerpo destruído; pero en realidad sólo hay una lenta penetración de la uranina que se encuentra en las partes no alteradas del líquido.

En soluciones acuosas, las difusiones son rápidas, de modo que la sombra no es total.

La demostración de que no hay regeneración la tenemos, en que si preparamos una gota tan delgada (100 micrones) como

para que sea iluminada toda entera, su fluorescencia, una vez destruida, no reaparece más.

En cuanto al espesor de las láminas delgadas, ha sido medido con precisión, comprobándose que una capa de dos moléculas de ácido oleico cubre la superficie de las burbujas de jabón.

Este último trabajo fué realizado por nuestra compatriota y colega la doctora Angeles Delmón de Bordalé, en el laboratorio del Profesor Perrin, en la Sorbona, mientras se encontraba como becada en Europa, y para quien el maestro tuvo un afectuoso recuerdo.

Dr. Enrique Herrero Ducloux

BIBLIOGRAFIA QUIMICA

(Conclusión)

Aguas.

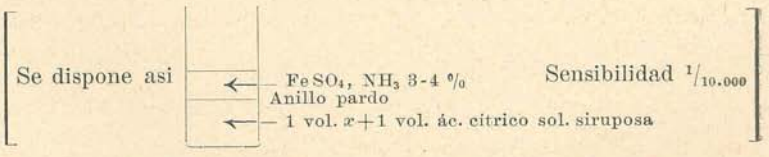
LETTS (E. A.) et REA (F. W.) 1914. — La diphénylbenzidine pour la recherche des XNO_3 et des XNO_2. [J. Off. the amer. chem. soc., 1157].

Paris, *Annales des falsifications*, VIII, 39 (1915).

LECLERE (A.) 1914. — Procedé simple pour rechercher HNO_2 en présence de HNO_3.

(J. Ph. Ch. 1913, 299).

Paris, *Annales des falsifications* 7270-74, 450.



DAVISSON (R. S.) 1916. — Le dosage volumétrique des azotites.

[Am, chem. Soc., XXXVIII, 1683 - 1687].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXII, 135 - 136.

Para evitar errores al actuar HNO_2 sobre HI, se opera en atmósfera de CO_2 y reactivos purgados de aire.

SCALES (F. M.) 1916. — A method for the determination of nitric nitrogen.

Baltimore, *Journ. of biological Chemistry*, XXVII, 327 - 337.

[Método fundado en la transformación de HNO_3 en NH_3 a θ_e por Zn - Cu en presencia de MgO con un aparato simple].

PALKIN (J.) 1916. — La séparation du Li des autres métaux alcalins. [Am. chem. Soc., XXXVIII, 2326 - 2332].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXII, 280 - 281.

[Los cloruros secos $+ H_2O$, HCl; $+ C_2H_5OH + (C_2H_5)_2O$; se evapora el líquido casi libre de Ky Na; el res. $+ C_2H_5OH$ abs. $+ 1$ gota HCl; el $(C_2H_5)_2O$ precipita los vestigios de K y Na].

LE ROY (G. A.) 1916. — Un réactif du chlore libre dans les eaux d'alimentation urbaine.

Paris, *R. G. S.*, XXVII, 536.

Clorhidrato de hexametiltriparaminotrifenilmetane.

Sol. acuosa + agua con $Cl\left(\frac{3}{100000000}\right) \longrightarrow$ color violeta inmediato

Los nitritos hacen dudosa la reacción si son muy abundantes.

NORTON (J. F.) y KNOWLES (H. Y.) 1916. — Recherches sur les indicateurs pour déterminer la dureté temporaire de l'eau. (Am. chem. Soc. XXXVIII, 877 - 884).

Paris, *B. S. Ch. F.*, XX, 528.

Los mejores resultados se obtienen con

dimetilamino azobencina

En presencia de alumbre el mejor indicador es el

azul de resorcina o lacmoide.

KAY (S. A.) y NEWLAND (S. H.) 1916. — Determination de la dureté des eaux naturelles et l'emploi du rouge de méthyle comme indicateur.

Paris, *R. G. S.*, XXVII, 354.

[Soc. angl. de ch. ind.]

Procedimiento:

Por conductibilidad se tiene la dureza total probable.

La dureza de CO_3XH se evalúa con $HCl\frac{N}{50}$ con rojo de metilo.

La diferencia entre las dos da la permanente.

Para ésta se puede usar el método de Mehner pero

evaporando el agua con CO_3K_2 y extrayendo éste del residuo con alcohol diluido.

La cifra obtenida más la de la dureza de CO_3HX da la total.

MULLER (J. A.) 1916. — Sur l'analyse d'un mélange de XS, d'hyposulfites et de dithionates alcalins.
Paris, *B. S. Ch. F.*. XIX, 8 - 10.

SANDER (A.) 1916. — Méthode simple nouvelle pour le dosage de X S_2O_3 en présence de XSO_3
[Zeit. anal Ch. LV, 340 . 342],
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXIV, 245 - 246.

$$SO_3Na_2 + HgCl_2 \longrightarrow \text{Sol. } Hg\begin{cases} SO_3Na \\ Cl \end{cases}$$

$$S_2O_3Na_2 + HgCl_2 \longrightarrow HgS_2O_3 \longrightarrow HgS + H_2SO_4$$
$$\longrightarrow + Cl_2Hg \longrightarrow Hg_3S_2Cl_2 \text{ pdo.}$$

$$[SO_3Na_2 + S_2O_3Na_2] + HgCl_2 + (NH_4)Cl \longrightarrow H_2SO_4$$
$$+ Na(OH)\frac{N}{10}$$

$$2\,NaOH = S_2O_3Na_2.$$

HAHN (F. L.) 1917. — Sur un réactif precipitant l'HNO_2.
[D. ch. G., L. 705 - 758]
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXII, 765.
[Clorhidrato de diamino 2.4-oxy-6-pyrimidina descrito por Traube. Bull. XXIV (3), 102].

COBANERA (María Luisa) 1917. — La sílice en el análisis de las aguas potables.
Buenos Aires, Boletin nº 5, serie D de la Dirección General de Minas, Geología e Hidrología.

BADO (Atilio A,) 1917. — La presencia del V y del As en las aguas subterráneas de Bell-Ville (Córdoba).
Buenos Aires, *A. S. Q. A.*, V, 336 - 351.

CAVAZZI (A.) 1917. — D'une erreur, qui n'est par sans importance, sur la solubilité du CO_3Ca dans l'eau bonillante.
[Gazz. chim. ital. XLVII, 49 - 63].
Paris, *B. S. Ch. F.* XXV, 47.

A 100° el agua disulve

$$0.111 - 0.143 - 0.034 - 0.036\ CO_3Ca.$$

Le Chatelier muestra que CO_3Ca pierde a 100° CO_2 en parte y da $Ca(OH)_2$.

STRECKER (W.) 1918. — Le dosage des nitrites et des nitrates.
[D. ch. G., LI, 997 - 1004].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXVI 265.

$$\text{Liq. } NO_2X + NO_3X \xrightarrow{\text{gota a gota}} \text{Liq. } \theta_e\ Cl(NH_4) \longrightarrow N \text{ de } NO_2X$$

$$\text{Liq. res.} + Cl_2Fe + \theta_e \longrightarrow NO \text{ de } NO_3X$$

DIENERT (F.) 1918. — Sur le dosage des nitrites.
[C. R. CLXVII, 104 - 106].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXV, 272.

$$NaNO_2 + 2HI = INa + I + NO + H_2O$$

En ausencia de O del aire da resultados a 2 % de exactitud para 3 mg. de N.

ESCAICH (M.) 1918. — Recherche des nitrates dans les eaux.
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXV, 519.
[Journ. Ph. et de Ch. (7) XVII, 395].

Se reducen los $NO_3X \longrightarrow NO_2X$ por un hilo de Al amalgamado por I^h y se hace la reacción de la nitroso-antipirina.

2 cm³ sol. acuosa antipirina (10 %) + 15 cm³. Liquido + 4 gotas sol. SO_4Hg Denigés + 1 gota Cy_6FeK_3 5 %.

La sensibilidad es de $^1/_{10}$ mg. en 1000.

CASARES (José) y TASTET (A.) 1918. — Sobre la investigación y determinación cuantitava del Br, especialmente en las aguas minerales.
Madrid, *A. S. F. y Q.*, XVI, 226 - 228.

TSAKALOTOS (D. E.) y DALMAS (D.) 1918. — Le réactif iodotannique
Paris, *B, S. Ch. F.*, XXIII, 391 - 400.

Aplicación a la medida de la alcalinidad de muchos líquidos de concentración $\frac{N}{10000} - \frac{N}{40000}$]

De Veimarn (P. P.) 1918. — Sur les solutions du S de toutes les couleurs du spectre.
[Journ, Soc. phys. chim. XLVII, 2177 - 2214, 1915]
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXIV, 2 - 4.

1) Si se disuelve en H_2O, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}.OH$, C_3H_6O, $C_3H_6O_3$ alcalinizados: la coloración azul aparece a 160° y desaparece por enfriamiento.

2) Las soluciones no son azules sin álcali o con ácidos.

3) La coloración puede obtenerse con polisulfuros y θ.

4) Variando la conc. de los XS_n y la θ se obtienen todos los colores del espectro.

5) La coloración azul puede producirse entre — 80° y 800°.

6) Hay casos análogos al fundir $ClK + S$, $SCyK$, sol. de S en NH_3 (sulfurados).

Mestrezat (W.) 1918. — Remarques sur le dosage des carbonates et des bicarbonates alcalines á froid.
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXIII, 250 - 254.

Laird (J. S.) y Simpon (T. C.) 1919. — Le dosage de l'acide azoteux et des azotites.
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXVI, 319 - 320.
[Am. Chem. Soc., XLI, 524 - 531].

Guareschi (I.) 1910. — Alcalinité des eaux.
Gazz. chim. ital., XLIX, 115.

Los colores del grupo del trifenilmetano y en particular el Magenta decolorados por el SO_2 sirven como indicadores muy sensibles de la alcalinidad.

Kolthoff (J. M.) 1919. — Etudes iodométriques.
[Pharm. Weekblad, LVI, 1413 - 1420].
Paris, *B. S. Ch. F.*, 228 - 229.
[Evaluación de XS].

Billeter (O) y Wavre (B.) 1919. — Sur le dosage des acides thiosulfurique, sulfureux, trithionique et sulfurique dans un mélange.
[Helv. Chim. Acta, I, 174 - 180].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXVI, 444 - 445.

$$[SO_3H_2 + S_2O_3H_2] \longrightarrow I$$

$SO_3Na_2 + S_2Na_2 = Na_2S + S_2O_3Na_2$ a θ casi de ebu llición y con un poco de NH_4Cl.

Para preparar este Na_2S_2 titulado se satura $NaOH \frac{N}{1}$ con H_2S, reevapora en el vacío, se añade igual volumen de NaOH y se disuelve un peso conocido de S.

Si además hay ácido trithiónico que no reacciona en frío con I, se añade Na_2S_2 o Na_2S y se hace hervir

$$Na_2S_3O_6 + Na_2S \longrightarrow 2Na_2S_2O_3.$$

SANDER (A.) 1919. — Acides du soufre.
Chem. Zeit., XLIII, 173.

$R = Cl_2Hg$ en exceso

SO_4X, SO_3X y SO_3XH no dan ppdo.

SX, S_2O_3X y polithionatos dan ppdo.

Los miembros de los grupos se diferencian con metilorange y con iodo.

ESCAICH (A.) 1920. — Recherche des XNO_3 et des XNO_2.
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXVIII, 881.

XNO_2 + Antipirina 10 % + SO_4Hg + Cy_6FeK_3 10 % ⟶ color rojo cereza XNO_3 ⟶ XNO_2 por Al o Mg amalgamado.

KOLTHOFF (J. M.) 1920. Détermination colorimétrique de l'NH_3, des XNO_2 et des XNO_3.
[Pharm. Weekblad, LVII, 1253].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 523.

BELLUCCI (I.) 1920. — Influence des fluorures sur le dosage dymèoxitrique de l'acide nitreux.
[Gazz. chim. ital., XLIX, 209 - 216].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXVIII, 252.

MATIGNON (C.) y Gire (G,) 1920. — Action de l'AzO_2H sur les indicateurs colorés.
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXVII, 362 - 366.

LONGINESCU (G. G.) y CHABORSKY (G.) 1920. — Méthode simple pour la recherche de l'acide nitrique.
[Bull. Ac. roumaine VI, 176],
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 677.

Ensayo + H_2SO_4 + C_6H_6 por agitación $\longrightarrow$ $C_6H_3NO_3$

BERCZELLER (L.) 1920. — Sur la dureté de l'eau.
[Biochem. Zeitschr. LXXXIV, 149 - 155, 1917].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXVIII, 110.

1920. — Chimie physique de la membrane cellulaire.
[Biochem. Zeitschr., LXXXIV, 59 - 74, 1917].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXVIII, 59 - 60.

Presume que se alcanzará un método de medida de la dureza que se funde sobre la determinación de la tensión superficial.

QUARTAROLI (A.) 1920. — Sur la détermination du K et du Na dans une mélange de leurs sels.
[Gazz. chim. ital., L, 64 - 70].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 372.

XK + XNa $\longrightarrow$ NO_3 (KNa) y determinar punto de fusión.

BARY (P.) 1920. — Le soufre colloidal.
Paris, *R. G. S.*, XXXI, 641.

El S coloidal capaz de dar soluciones acuosas no es puro, sino un compuesto conteniendo S condensado o fte. polimerizado; estas combinaciones se disocian fácilmente y no subsisten sin subst. auxiliares.

Los ácidos polithiónicos dan suspensiones limpidas, por hinchamiento de esos cuerpos en agua; cuando ese hinchamiento disminuye por electrólitos, los gránulos pierden su transparencia y el líquido se hace lechoso.

Los ácidos polisulfhídricos y los polisulfuros alcalino terrosos no se hinchan sino muy poco y no dan sino suspensiones inestables de aspecto lechoso.

[. . . .] 1921. — Emploi du « fornitral » pour la recherche et le dosage de l'acide nitrique.
Paris, *Ann, chim. anal. et chim. appl.*, III, 207 - 208.

La Casa Poulenc lo produce: es el endoanilodifenildihidrotriazol con la fórmula

$$(HCO_2H)_2\ (C_6H_6)_3\ (N_4C_2H).$$

Puede usarse en sol. acuosa 1 cm³ sol. conteniendo $0^{mg},0075\ HNO_3$ + 5 gts. reactivo $\xrightarrow{5\ h.}$ ppdo.

ZENGHELIS (C. D.) 1921. — Une nouvelle réaction de l'ammoniaque. Paris, *R. G. S.*, XXXII, 485.

Sol. conc. de NO_3Ag en $CH_2O + NH_3 \longrightarrow$ corona de Ag.

Sensibilidad 0.00000034 g. NH_3.

FRIEDRICHS (O. V.) 1921. — Sur les conditions d'un procedé pratique da préparation du Réactif de Nessler pour les pharmacopées.

[Arch. d. Pharm. CCLIX, 158].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXII, 578.

2 g. IK + 3,5 g. HgI_2 + 3 cm³ H_2O + 60 cm³ $KOH\ 5N + H_2O$ a 100 cm³

Filtrar sobre amianto.

WINKLER (L. W.) 1921. — Contribution á l'analyse de l'eau.

[Zeit. f. angew. Ch. XXXIV, 115].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 675.

Dureza del agua:

100 cm³ Agua + 2 gts. heliantina + $HCl\ \frac{N}{10} \longrightarrow$ Alcalinidad

Liq. en prob. de 200 cm³ + 50 cm³ $Na_2CO_3\ \frac{N}{10} + H_2O \longrightarrow$ 200 cm³ rep. 24h

100 cm³ Liq. + $HCl\ \frac{N}{10} \longrightarrow$ Alcalinidad

Los resultados son 0.25 % más débiles.

KRIEGER (A.) 1921. — Solutions de savon pour determinations de dureté des eaux.

[Chem. Zeit., XLV, 559].

Paris, *B. S. Ch.*, XXXII, 194.

Sol. de jabón en alcohol isopropilico de concentración 10 veces mayor que la de Clarke.

BRUHNS (G.) 1921. — Détermination de la dureté d'une eau, d'après la méthode de Wartha.
[Zeit. f. angew. Chem., XXXIV, 279]
Paris, *B. S. Ch.*, XXXII, 194.

$$150\ cm^3\ Agua + HCl\ \frac{N}{10} + Heliantina \longrightarrow Neutralidad$$

[Aspirando aire para extraer CO_2]

Liq. neutro $\longrightarrow$ Vaso 250 cm^3 + 0.05 CO_3Ca puro ppdo. + 25 - 50 - 75 cm^3 sol. Wartha + H_2O a 250 cm^3.

Se termina el trabajo con 50 cm^3 liq. claro después de 1 h. reposo.

WINKLER (L. W.) 1921. — Contribution à l'analyse de l'eau, VIIe Note.
[Zeit. f. angew. Chem. XXXIV, 143].
Paris, *B. S. Ch.*, XXXII, 194.

Los datos del método Wartha serán mayores o menores según la cantidad de sol. alcalina empleada.

Los resultados son exactos empleando 100 cm^3 Agua + 25 - 50 solución alcalina $\frac{N}{10}$.

La solución Blacher la modifica disolviendo $C_{16}H_{31}O_2K$ en alcohol propílico.

El oleato potásico lo hace con aceite almendras dulces saponificado con KOH en sol. propílica.

WOBER (A.) 1921, — Dètermination titrimétrique des polysulfures.
[Zeit. f. angew. Ch. XXXIV 73].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 677.

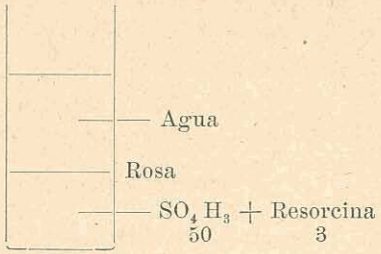
$$Na_2S_{1+x} + x\,Na_2SO_3 \longrightarrow x\,Na_2S_2O_3 + Na_2S.$$

100 cm^3 sol. + exceso de Na_2SO_3 (10 %) + θ_{40-50} agitando a decoloración se enfria y con agna hervida se lleva a volúmen conocido.

En parte alícuota se determina $Na_2S_2O_3$ por el método de Bodnar (Chem. Zeit., 1915, pág. 716).

RODILLON (G.) 1922. — Un nouveau réactif pratique pour la recherche des nitrites dans l'eau.

Paris, *Journ. Ph. Ch.*, [7], XXVI, 376.



GIRAL Y PEREIRA (J.) 1922. — Nuevos nitratos orgánicos insolubles.
Madrid, *A. S. F. y Q.*. XX, 84 - 92.

TRIFONOW (J.) 1922. — Sur les proprietés et la structure de l'acide perazotique.
[Zeit. anorg. Ch., CXXIV, 123 - 135].
Paris, *B. S. Ch. F.*, CXXIV, 2078.
— Application de l'acide perazotique á l'analyse.
Ibidem, XXXIV, 2288.

$$2\,HNO_3 + 3\,H_2O + (n - 1)\,H_2O \longrightarrow N_2O_6 \cdot n\,H_2O + 3\,H_2O.$$

GIRAL (José) 1922. — Determinación volumétrica de sulfatos en el agua de mar.
Madrid, *A. S. F. y Q.*, XX, 577 - 583.

DENIGÉS (G.) 1922. — Dosage extemporané, á l'aide d'une seule goutte d'eau de mer, du Mg.
Paris, *C. R.*, CLXXV, 1206.

Método de Schlagdenhaufen.

$$MgX + IOK \text{ (ó } IK + ClONa) \longrightarrow \text{color rojo} \longrightarrow \text{ppdo.}$$

ZSCHOKKE (H.) y HOENSELMANN (L.) 1922. — La détermination de l'acide libre dans les solutions de $(SO_4)_3Al_2$.
[Chem. Zeit., XLVI, 302].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXII, 2206.

$$\text{Sol. X} + 10\ cm^3\ Cl_2Ba\ (10\ \%) + 5\ cm^3\ Cy_6FeK_4\ (10\ \%) + 60\ cm^3\ H_2O\ (\theta_e) + 1\text{-}2\ cm^3\ \text{gelatina}\ (2\ \%) \xrightarrow{H_2O} 100\ cm^3\ \text{filtrar.}$$

El parte alicuota acidez con $NaOH\ \frac{N}{10}$ y heliantina.

LAPICQUE (L.) Y KERGOMARD (Thérèse) 1922. — Changements dans la réaction de l'eau douce sous l'action des plantes acquatiques.
Paris, *C. R Soc. biol.*, LXXXVII, 42.
El P_H aumenta mientras actúa la luz solar; después de la noche se vuelve al P_H inicial.

WEISSENBERGER (G.) 1922. — Sur les détermination de dureté dans les eaux techniques.
[Zeit. augew. Chem. XXXV, 177].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 2199.
Comparación de los métodos de Wenkler, Blacher y jabón modificado.

MELOCHE (C.) y WILLARD (H.) 1922. — La détermination de Br dans les saumures et les eaux minérales.
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXII, 1656.

ZLATAROFF (A.) 1923. — Nouvelle réaction colorée pour la recherche de l'acide azoteux.
[Zeit. anal. Ch. LXII, 384].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 1635.

10 cm^3 Agua + 1 - 2 cm^3 Rojo neutro + 2 - 3 cm^3 H_2SO_4 ó $HCl \longrightarrow$ color azul intenso.

Rojo neutro 2 - 3 mg $^0/_{00}$.

Límite $0^{mg},05$ HNO_2 $^0/_{00}$.

KOHLSCHÜTTER (V.) y FEITKNECHT (W.) 1923. — Sur le comportement de l'oxyde de calcium vis-a-vis de l'eau.
[Helv. Chim. Acta, VI, 339 - 369].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 2884 - 2886.
[Memoria curiosa a revisar].

DIENERT ( ) y WANDENBULCKE (F.) 1923. — Sur le dosage de la silice dans les eaux
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 1131 - 1140.

BECKURTZ (H.) 1923. — Contribution á la détermination de la dureté des eaux provenant des chlorures.
[Zeit. f. angew. Chem., XXXV, 434, 1922].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 787.

Método de Bosshardt y Burawzow.

$$\text{Agua} + \theta \longrightarrow \text{Res. pulverizar} + \theta^{30'}_{120^\circ} + \left\{ \begin{matrix} C_2H_5OH \\ (C_2H_5)_2O \end{matrix} \right\} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{cases} \nearrow \text{Sol. } Cl_2Mg + ClNa \ [5^{mg},4 \text{ en } 1 \text{ l. disolvente}]. \\ \searrow \text{Res.} \end{cases}$$

KANHAÜSER (F.) 1923. — Sur la détermination de la dureté des eaux techinques.
[Chem. Zeit., XLVII, 57].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 1326.
Preconiza el método de Blacher modificado.

KHLOPINE (V. G.) 1923. — Sur la détermination du borax et de l'acide borique dans les eaux minerales.
[Journ. Soc. phys. chim. R., XLVIII, 1768; 1916].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 2034.

HACKL (O.) 1923. — Thiosulfates.
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 2032.

RUPE (H.) y BECHERER (F.) 1924. — Nouvelle détermination gravimétrique de l'NO_3H.
[Helv. chim. Acta, VI, 674].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVI, 255.
Se funda en la insolubilidad del nitrato de

α - dinafto - dimetil - amina.

La precipitación se hace en caliente con solución acética de esta substancia y se filtra a 20°.
Se puede determinar $0^g.005$ de NO_3K.

DESVERGNE (L.) 1924. — Nouvelle réaction colorée de l'HNO_3 et de l'HNO_2.
[Ann. chim. anal. (2) IV, 102].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVI, 2111.
La sol. sulfúrica de dietildifenilúrea simétrica da rojo grosella hasta la dilución 1 : 250000.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ sol. X} + 0.1 \text{ de react.} \xrightarrow{\text{se agita}} + 1 \text{ cm}^3\ H_2SO_4 \longrightarrow \text{rojo}$$

grosella. Lo mismo dan CrO_4H_2, ClO_3X.

WOLF (H.) y HEYMANN (E.) 1924. — Un nouveau réactif de l'acide nitrique.

[Zeit. angew. Chem. XXXVII, 195].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVI, 2111.

La diamino - 2.4 - oxy - 6 - pyrimidina o una de sus sales da en sol. sulfúrica un anillo rojo grosella; 1 cm^3 reactivo al 2 % con 1 cm^3 del ensayo sobre 3 cm^3 H_2SO_4

Sensible a $0^{mg},5$ HNO_3.

Con $(NO_2)^-$ hay que hervir previamente con H_2SO_4 dil. para eliminarlo.

SALES (F.) y HARRISON (A.) 1924. — Détermination de l'azote nitrique.

[Ind. and. Eng. Chem., XVI, 571].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVI, 2111.

Emplean la reacción de Denigés; color rosa que la estricnina reducida da con los nitratos en presencia de H_2SO_4.

Para preparar la estricnina reducida: se mezcla en vol. igual una sol. de sulfato de estricnina a 0.5 % en HCl concentrado y una sol. acuosa de $HgCl_2$ a 0,1 %. 25 cm^3 de esta mezcla se viertan *con precaución* sobre 1 g. de Mg en polvo: el líquido frío se filtra y se emplea.

Reacción: En tubo largo 1 cm^3 del reactivo + 5 cm^3 de la sol. problema + 5 cm^3 H_2SO_4 $\longrightarrow$ color rosa que se compara a los 5 m.

BORDAS (F.) y TOUPLAIN (F.) 1924. — Le Bo consideré comme élément spécifique de certaines eaux minérales.

[Ann. fals. et. fraudes, XVI, 356, 1923].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVI, 149.

DIENERT ( ) y WANDENBULCKE (F.) 1924. — Dosage de la silice dans les eaux.

[Ann. chim. anal. et chim. appl., (2), IV, 105].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVI, 211.

Método colorimétrico por el molibdato amónico.

COLLINS (W.) y FOSTER (M.) 1924. — La determination du Mn dans l'eau par le bismuthate de sodium.
[Ind. and. Eng. Chem., XVI, 586].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVI, 211.

100 cm³ H_2O (Mn 0g.001) + 10 cm² HNO_3 (HNO_3 en 3 p. de H_2O) + 1 cm³ H_2SO_4 + θ ⟶ Res. casi sin H_2SO_4 + 50 cm³ H_2O + 20 cm² HNO_3 + corriente de aire para desalojar óxidos de ázoe + 0.10 BiO_3Na, agitar 2m, filtrar con amianto en Gooch y llevando a un vol. comparar tinta.

BATTEGAY (M.) y KERN (W.) 1925. — Détermination quantitative du thiosulfate à côté de sulfite et de monosulfure.
Paris, *B. S. Ch. F.*, Procés Verbaux, nº 14.

El procedimiento aplicado a aguas minerales sería:

$$\text{Liq. } [H_2S + XS + XSO_3 + XS_2O_3] + H_2 \begin{cases} \nearrow H_2S \\ \searrow \text{Liq.}_2 \end{cases}$$

$$\text{Liq. }_2 + BO_3H_3 \begin{cases} \nearrow H_2S \text{ da } XS \\ \searrow \text{Liq.}_3 \end{cases}$$

$$\text{Liq. }_3 + CH_2O \begin{cases} \nearrow \text{Compuesto de } SO_3X \text{ sin acción sobre el iodo} \\ \searrow \text{Liq. } XS_2O_3 \text{ actuando sobre iodo} \end{cases}$$

STOOF (H.) 1925. — Remarque sur le réactif de Zlataroff pour les nitrites.
[Zeit. anal. Chem., LXIV, 272, 1924].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVIII, 168.

El rojo neuro da color azul o violeta con nitritos en medio sulfúrico, clorhídrico, acético o fosfórico.

Los nitratos aún 0.10 ‰ no influyen.

STRECKER (W.) y SCHARTOW (L.) 1925. — Nouvelle méthode de dosage des nitrites et nitrates ainsi que du selénium.
[Zeit. anal. Chem., LXIV, 218, 1924].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXVIII, 167.

PYRIKI (C.) 1925. — Dosage colorimétrique de petites quantités de Pb ou Cu dans l'eau de boisson.

[Zeit. anal. Chem., LXIV, 325, 1924].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XLVIII, 172.

3) *Gases disueltos:*

HAUSER (O.) HERZFELD (O.) 1912. — Sur la recherche du CH_4.
[D. ch. G., XLV, 3515 - 3516].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XIV, 462.

[El $CH_4 + O, O_3 \longrightarrow CH_2O$; el C_2H_6 difícilmente dando $C_2H_4O_2$].

BINDER (K.) y Weinland (R. G.) 1913. — Sur una nouvelle réaction nette pour l' O libre.
(D. ch. G., XLVI, 255 - 259),
Paris, *B. S. Ch. F.*, 4ª S, XIII - XIV, 717.

[Utilizan la coloración roja que produce en una sol. alc. de pirocatequina y una sal terrosa debida a la formación de una sal del ác. $Fe(C_6H_4O_2)_3H_3$).

A. (B.) 1913. — Recherches [de M. Moureu] sur les gaz rares des sources thermales.
Paris, *R. G. S.*, XXIV., 374 - 376.

DÍAZ DE RADA (Faustino) 1913. — Análisis de los gases desprendidos espontáneamente en el balneario de Alange.
Madrid, *A. S. F. Q.*, XI, 374 - 367.

LLORD Y GAMBOA (Ramón) 1915. — El CO_2 en las aguas minerales desde el punto de vista analitieo.
Madrid, *A. S. E. F. y Q.*, XIII, 238 - 252.

LLORD Y GAMBOA (Ramón) 1916. — El CO_2 en las aguas minerales (desde el punto de vista analítico).
Madrid, *A. S. F. y Q.*, XIV, 36 - 38.

MARGULIS (Sergius) and FULLER (Everett W.) 1916. — Can CO_2 in sea water be directly determined by titration?
Baltimore, *Journ. of Biol. Chemistry*, XXIV, 31 - 35.

COSTEAUNU (N.) 1916. — Etude de l'action du CO_2 sur les sulfures minéraux.
[Ann. de Chim. II, 189 - 210: 8, 914].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XIX, 125.
[Ver también *B. S. Ch. F.*, XIII, 1044 y XV, 260].

SWANSON (A. A.) y HULLET (G. A.) 1916 — La détermination des gaz dissous dans les eaux naturelles.

[Am. chem. Soc., XXXVII, 2490 - 2500].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XX, 208.

La cantidad de gases disueltos se hace con la fórmula

$$x = a\left(\frac{c\,(T + t)}{T} + 1\right)$$

x núm. cm³ de gas disuelto

a núm. cm³ de gas hallado en la fase gaseosa en equilibrio con el agua.

c coef. de sol. del gas a T.

t θ a la cual las fases líquidas y gaseosas estaban en equilibrio.

KOLTHOFF (J. M.) 1917. — Titration de l'acide carbonique et de ses sels.

[Zeit. anorg. Ch. C., 143 - 158].

Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 1436.

Ha calculado las condiciones de equilibrio entre CO_2/CO_3HX y entre CO_3X_2/CO_3HX y construído las curvas de neutralización.

El CO_2 libre se puede calcular con la fórmula

$$CO_3H_2 = \frac{(H^{\cdot})\,(CO_3H')}{3{,}04 \times 10^{-7}}$$

cuando se conoce la concentración en iones H y la cantidad de CO_3XH.

Para CO_2 libre y CO_3HX fenolftaina o rojo neutro.

A 100 cm³ liq. se añade 0.1 ftaleina $Na(OH)\frac{N}{10}$ hasta color rosa persistente 5'.

El CO_3X'' en presencia de CO_3XH se evalúa añadiendo a 25 cm³ liq. 10 cm³ C_3O_8,O_3 y 1 gota ftaleina + ác. $\frac{N}{10}$ a decoloración.

MC. CLENDON (J. F.) 1917. — The use of the van Slyke CO_2 apparatus for the determination of total CO_2 in sea water.

Baltimore, *The Journal of Biological Chemistry*, XXX, 259 - 263.

CATALANO (Miguel H.) 1918. — Evaluación del CO_2 en las aguas. Buenos Aires, *Dirección General de Minas, etc.*, Boletín nº 7, serie D.

[LETTS (E. A.) y REA (F. W.)] 1920. — Action de l'CO_2 sur les sulfures.
Paris, *R. G. S.*, XXX, 2.

Según Beyerinke y van Delden la reacción

$$SO_4X \xrightarrow{+\varphi} SX$$

se haría en agua dulce con la *Microspira disulphuricans* y en agua salada con la *M. stuarii*.

Los autores constatan que

$$CO_2 + S\overset{Na_2}{X} \longrightarrow SH_2 + SO_4\overset{Na_2}{X}$$

$$CO_2 + SCa \longrightarrow SH_2 + (CO_3H)_2Ca$$
50 % del SCa

$$CO_2 + SFe \longrightarrow (CO_3H)_2Fe + H_2S$$
ppdo.

KOLTHOFF (J. M.) 1920. — Le calcul et la determination de la teneur en CO_2 agresif dans l'eau potable.
[Chem. Weekblad XVII, 390 - 396; 558].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 525.

CHRÉTIEN (E.) y VANDENBERGHE (H.) 1920. — Sur le dosage de l'H_2S dans les eaux sulfurées calciques.
[Ann. chim. anal. et chim. appl. III, 19 - 23].
Paris, *B. S. Ch. F.*, 522.

En caso de alcalinidad no excesiva el H_2S se evalúa con I.

Si la alcal. es muy fuerte porque haya $NaHCO_3$ con algo de SiO_3Na_2 que hidrolizándose daría Na (OH), este actuaría sobre el I; hay que agregar antes $BaCl_2$.

HEATH (F. A.) y SEE (F. A.) 1924. — Erreurs dans le dosage de l'H_2S
[Am. chem. Soc., XLV, 1643].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 1819.

El método iodométrico da errores con nitritos, nitratos y sales alcalinas.

Aconsejan método de W. Moklenbourg y F. Rosenkraenza [C. A., VIII, 1938] basado en la formación de azul de metileno.

JELLINEK (H.) y CZERWINSKI (J.) 1923. — Sur la dissociation de H_2S, Na_2S et $NaHS$ en solution aquense.
[Zeit. f. physik. Ch., CII, 438; 1922].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 631 - 633.

KARAOGLANOV (G.) 1923. — Méthode générale de recherche des acides très volatils.
[Zeit. anal. Ch., LXII, 217].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 1474.
[A consultar para aguas sulfurosas verdaderas].

WILKE (E.) 1923. — Contribution á la connaissance des solutions aqueuses du gaz carbonique.
[Zeit. anorg. Ch., CXIX, 365; 1921].
B. S. Ch. F., XXXIV, 1515.

A. Thiel niega que haya $C(OH)_4$ en sol.

Existiria en sol. acuosa $HO - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - OH$

OSAKA (Yukichi) 1923. — La solubilitè du CO_3Cs dans l'eau en équilibre avec une phase gazeuse contenaut de l'CO_2.
[Chem. Abstracts, XVI, 4110].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 615.

1.ª constante de disociación

$$\frac{(\overset{+}{H})(H\overset{-}{C}O_3)}{H_2CO_3} = 4 \times 10^{-4} \quad 0{,}6\,\%\ \text{del}\ CO_2\ \text{forma}\ H_2CO_3$$

YIMORI (Satayasu) 1923. — Déterminatian volumétrique de l'H_2S dans une solution alcaline par le Cy_6FeK_3.
[Japan Journ. Chem. I, 43 - 54].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXXIV, 2291.

$$K_2S + Cy_6FeK_3 \longrightarrow S + Cy_6FeK_4.$$

Indicador nitroprusiato sódico.

Presencia de SO_3X e S_2O_3X no molesta.

TOUPLAIN (F.) y DUBIEF (J.) 1923. — Dosage de l'CO_2 combiné dans les eaux minérales sulfurées (ion CO_3).

Paris, *Ann. fals. et fraudes*, XVI, 76 - 80.

$$V_{H_2O} + \theta \longrightarrow \text{Res.} + \theta_{180°} + H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 \text{ pesado,}$$

Causas de error:

1) CO_2 de CO_3HX desplaza H_2S en cal. y todo el el CO_2 se halla como carbonato neutro en el residuo.

2) Con θ los comp. sulf. dan $S_2O_3X_2$, SO_4X, S, SO_2, SO_4H_2 que desplazan algo de CO_2.

Proc. corregido:

$$200 \text{ cm}^2 \text{ A} + P_6O_2 - 15' + 10 \text{ cm}^3 H_2O_2 + \theta_{45°} \xrightarrow{5} V$$

$$100 \text{ cm}^3 \text{ de } V + \theta \longrightarrow \text{Res.} + O_{180°} + H_2SO_4 + Cr_2O_7K_2 \longrightarrow CO_2.$$

4) *Examen microscópico:*

MACDONALD (J. D.) 1883. — A Guide to the microscopical examination of drinking water.

London, 21 × 14, XI 25 planchas + 83 p.

IZQUIERDO S. (Vicente) 1906. — Ensayo sobre los protozoos de las aguas dulces de Chile.

Santiago, 25 × 16, 228 p. + 14 lám.

DE LA RUA (José M.) 1911. — Contribución al estudio de la microfauna de la República Argeetina.

Buenos Aires, 26 × 17, IV + 40 p. + 8 lám.

SECKT (H.) 1922. — Estudios hidrobiológicos en Argentina.

Córdoba, *B. A. N. C.*, XXV, 383 - 490.

REICHARDT (E.) 1880. — Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers.

Halle, vol. VIII + 170 + 2 pl.

Microquimica de aguas minerales.

LINDET (L.) 1909. — Compte rendu de la Commission Internationale d'Analyses au VIIe Congrés Internationai de Chimie Appliquée.

Paris, 1 vol. 215 p.

[Representación de los resultados analiticos 125 - 156].

PALMER (Chase) 1911. — The geochemical interpretation of water analyses.
Washington, Bulletin 479, Department of the Interior.

BADO (Atilio A.) 1911. — Potabilidad de las aguas subterráneas de Buenos Aires.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, LXXII, 273 - 282.

Limites:

Dureza total (G. F.)	30°
Res. 100 - 105°	0.850 - 1.000
Mat. org. en O (sol. ác.)	0.0001 - 0.0025
Cl	0.100
SO_3	0.050
N_2O_5	0.040
N_2O_3	V
NH_3	V
Ca O	0.085 - 0.100
Mg O	0 035

DANÉ ( ) 1912. — Ficha higiénica de las aguas potables.
Paris, *B. S. Ch. F.*, XI - XII, 95 - 96.
[Memoria de la Sección de Toulouse].

BORDAS (Doctor F.) 1914. — Les constantes physiques et chimiques des eaux minérales.
Paris, *Annales des falsifications*, nº 70 - 74, 387 - 407.
[Lección inaugural en el Collège de France].

CUADRO DE DATOS ANALÍTICOS.

1.º *Determinaciones de orden físico:*

Indice de refracción.

Indice de tensión capilar.

Punto crioscópico.

Resistividad eléctrica r.

Coductibilidad eléctrica $c = \frac{1}{r}$.

Ionización.

Constantes especiales (Cuerpos en vestigios pero específicos).

Espectrofotometría.
Espectrografía.

2.º *Determinaciones de orden químico:*

a) Evaluaciones directas ‰ y % de Res. a 180°.
Residuo a 180°.
— + H_2SO_4.
Alcalinidad (en Na_2CO_3 y $CaCO_3$).

b) Evaluaciones permanentes ‰ y % de Res. a 180°.
Residuo a 180°.
— + H_2SO_4.
Alcalinidad (en Na_2CO_3 y $CaCO_3$).
Cl.
N_2O_5.
Elementos característicos (variables con cada agua).

c) *Interpretación de resultados analíticos.*

d) *Purificación de aguas.*

HENDERSON (L. J.) y COHN (E. J.) 1917. — L'équilibre entre les acides et les bases dans l'eau de mer.
Paris, *R. G. S.*, XXVIII, 4.
[Proc. of the National Acad. of Science of the U. S. A., II, 618 - 622, 1916].

HERRERO DUCLOUX (E.) 1917. — Representación gráfica de la composición química de las aguas naturales.
Buenos Aires, *Physis*, III, 454 - 458, *Anales de la Sociedad Química Argentina*, VI, 102 - 107, (1918).
Madrid, *Anales de la Sociedad de Física y Química*, XV, 477 - 483 (1918).
Barcelona, *Memorias de la Real Academia de Ciencias y Artes*, XV, nº 10 (1919).

MAILLARD (M.) 1918. — Sur la valeur de la méthode chimique pour la prospection des eaux.
Paris, *Bull. del'Acad. de Médicine.*

CORTI (Hercules), SAGASTUME (Carlos A.) y GIOVANETTI (Manuel) 1918. — La potabilidad de las aguas argentinas en sus relaciones con la salinidad.

Buenos Aires, Boletín nº 8 de la Dirección General de Minas, Geología e Hidrología.

DEBUCHY. 1910. — Epuration de l'eau à l'aide de la résorcine.
Paris, *Ann. des falsif.*, nº 22, 349.
[*Sc. Thérap.*, février, 1910].

DESMARETS (M.) 1912. — La permutite.
Paris, *R. G. S.*, XXIII, 879.
[$2\,SiO_2$, Al_2O_3, Na_2O, $6\,H_2O$, zeolita artificial, producto de fusión de kaolín, cuarzo, carbonato o sulfato sódico y carbón].

LUNGE (Georg.) y BERL (Ernest) 1921. — Chemisch-technische Untersuchungmethoden.
Berlin, I - IV vol.
[Capítulos dedicados a aguas destinadas a industrias diversas].

TOBI (E. J.) 1921. — L'eau d'alimentation des chaudières et les méthodes de purification.
[Chem. Weekbl, XVIII, 311 - 317].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXX, 1127 - 1138.
La formación de las incrustaciones se hace:

1.º por pp. del $CaCO_3$;

2.º por pp. del $MgCO_3$ a 104 - 115°.

3.º por pp. del SO_4Ca a 140°.

Desde el principio la SiO_2 pp. como silicato cálcico vitreo.

Hay que evitar los gases O y CO_2.

DOYEN (E.) y TODA ( ) 1915. = Désinfection de l'eau potable.
[C. R. Soc. Biol., LXXIX, 232 - 233; 333 - 335].
Paris, *B. S. Ch. F.*, XXV, 399.

$1\ l.\ H_2O + ClONa\ (3\ mg\ Cl) + 5' + H_2O_2$

$1\ l.\ H_2O + 0^g{,}040\ HCl + (ClO)_2Ca\ [2\ cg\ Cl] \rightarrow + H_2O_2$

ESTUDIANTES:

Completen la cultura e instrucción que adquieren en las aulas, en la Escuela de Bailes Sociales

RAFAEL CORRAL

Instrucción completa . $ 40.—
Lección. . . . . » 2.—

Horario: Mañana, tarde y noche todos los días

VICTORIA 1211, esq. Salta

Un. Telef. 7869, Libertad

Director: RAFAEL CORRAL

PUBLICACIONES EN VENTA EN EL CENTRO

		Socios	No socios
Dr. E. Herrero Ducloux, *Huevos*	$	0.10	0.20
Dr. Enrique V. Zappi, *Alcaloides de la serie aromática*	»	0.30	0.60
Dr. L. Rosenthaler, *Investigaciones fitoquímicas*	»	1.—	2.—
Revista de la Universidad de La Plata (El volumen)	»	1.—	2.—
Dr. E. Herrero Ducloux, *Edulcorantes artificiales*	»	0.20	0.40
Dr. Lucien Hauman, *Apuntes de microbiología*	»	3.—	—
Tablas de Química Analítica Cualitativa. .	»	1.50	2.50

LABORATORIOS
Y FARMACIA

"Raffo"

atendido personalmente por el

— Dr. JACINTO T. RAFFO —

Profesor titular de la Universidad de Buenos Aires

Esterilizaciones

Material para operaciones

-Análisis Clínicos e Industriales-

SARMIENTO 799 y ESMERALDA 309

Teléfonos: U. T. 366 al 368, Avda.

Para la impresión de Libros, Tesis y Folletos:

ESTABLECIMIENTO GRÁFICO

T. PALUMBO

LA MADRID 325
BUENOS AIRES

Un. Telef. 21 Barracas 1733

Esecializado en trabajos de índole científica.