



Some contributions from physicians and apothecaries to titrimetric analysis with additional details of your life and works

Title in Spanish: *Algunas contribuciones de médicos y farmacéuticos al análisis volumétrico con detalles adicionales de su vida y obras*

Julia Martín¹, Purificación Sáez-Plaza², Agustín García Asuero^{2,*}

¹Departamento de Química Analítica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla, 41011 Sevilla. ²Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla.

ABSTRACT: In this paper we review the life and work of pharmaceutical and medical authors not included in previous contributions recently published in these Annals, detailing in a special way their contributions to the titrimetric analysis. The determinations of the organic matter in waters due to the Danish Forchhammer, of the hardness of the water carried out by the Scottish Clark and the French Boutron and Boudet, of iron with dichromate made by the Englishman living in Scotland Frederick Penny, and the argentometrics of cyanide modified by the French Denigés, are among the most outstanding contributions. The paper covers the period from the seventeenth century, e.g. Newman to the first decade of the twentieth century, e.g. Szily. Analytical chemistry during this period, as indicated by Labrude, has always been one of the concerns and important activities of pharmacists.

RESUMEN: En este trabajo se pasa revista a la vida y obra de autores farmacéuticos y médicos no contemplados en contribuciones previas recientemente publicadas en estos Anales, detallando de manera especial sus aportaciones al análisis volumétrico. Las determinaciones de la materia orgánica en aguas debida al danés Forchhammer, de la dureza del agua llevada a cabo por el escocés Clark y los franceses Boutron y Boudet, de hierro con dicromato realizada por el inglés afincado en Escocia Frederick Penny, y la argentométrica de cianuro modificada por el francés Denigés, se encuentran entre las aportaciones más destacadas. El trabajo cubre el periodo que abarca desde el siglo XVII, e.g. Newman hasta la primera década del siglo XX, e.g. Szily. La química analítica durante ese periodo, como indica Labrude, ha constituido siempre una de las preocupaciones y de las actividades importantes de los farmacéuticos.

*Corresponding Author: asuero@us.es

Received: April 22, 2019 Accepted: June 18, 2019

An Real Acad Farm Vol. 85, N° 2 (2019), pp. 123-152

Language of Manuscript: Spanish

1. INTRODUCCIÓN

La barrilla y la sosa sintética (1-2), la contribución de Francis Home y William Lewis a los álcalis y al blanqueo (3), el descubrimiento de los halógenos (4-6), el papel de Descroizilles como padre del análisis volumétrico (7-8), los métodos yodométricos de análisis desde sus inicios a Bunsen (9), desde Bunsen a Karoly Tham (10), la aportación húngara a los métodos yodométricos (11), el método de Kjeldahl (12), la oxidación de etanol por dicromato y la bromación del fenol (13), y los primeros textos de análisis volumétrico (14), han sido objeto de recientes publicaciones, derivadas directa o indirectamente de la Tesis de Sáez-Plaza (15). El desarrollo antiguo del análisis volumétrico (16) y los tratados de análisis químico mediante el uso de disoluciones valoradas, e.g. (14, 17-18) constituyen referentes obligados para situar las reacciones utilizadas en el análisis volumétrico en su contexto. La historia de la química analítica también (19-20) ha sido

objeto de excelentes estudios monográficos. El Catálogo de Publicaciones Científicas (21) del Siglo XIX, publicado por la Chemical Society, hoy Royal Society, constituye una obra de consulta fundamental para localizar las fuentes primarias, en su caso. En este trabajo vamos a pasar revista a contribuciones no reseñadas en los trabajos previos (1-14), llevadas a cabo por farmacéuticos y médicos.

2. ALGUNAS CONTRIBUCIONES FARMACÉUTICAS Y MÉDICAS AL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

A continuación se recogen en forma tabular (Tabla 1) algunas contribuciones importantes en el campo del análisis volumétrico, realizadas por farmacéuticos y médicos, no reseñadas en nuestras aportaciones previas. La cantidad y la calidad de las aportaciones descritas (1-14), y esta última aportación, revelan el significativo papel que ha tenido la farmacia tanto en el descubrimiento como en el desarrollo del análisis volumétrico, en diferentes

situaciones y contextos, y en diferentes países, como puede observarse echando una ojeada a los datos recopilados en la Tabla 1 (22-61).

En el ámbito de los equilibrios ácido-base los trabajos seleccionados versan sobre la determinación punto final o de la acidez con indicadores, la determinación del contenido de álcali con ácido sulfúrico, la valoración de ácido acético en vinagre con disolución de carbonato de potasio hasta la aparición de precipitado (turbidez debido posiblemente a la presencia de Ca^{2+}), y la determinación colorimétrica de los iones hidrógeno o uso de las disoluciones reguladoras.

Los equilibrios de óxido-reducción se encuentran

representados por la determinación de impurezas oxidables en el agua de bebida mediante el uso del permanganato de potasio (un precedente de la demanda química de oxígeno), la de ácido arsenioso en medio clorhídrico, la de yoduro y bromuro en aguas minerales, la de ácido nítrico y nitratos de manera indirecta (según una modificación del método de Margueritte para la determinación del hierro ferroso), o por el análisis de compuestos de azufre. El dicromato de potasio permite la determinación de Fe(II) con hexacianoferrato (III) de potasio como indicador externo. Algunos métodos clorométricos son también objeto de consideración.

Tabla 1. Algunas contribuciones de farmacéuticos y médicos al análisis volumétrico

Autor	Años	Comentario vida	Comentario trabajo	Ref
Caspar Newman	1683-1737	Farmacéutico de la corte del rey de Prusia (Friedrich I); profesor de química del Colegio de Médicos de Berlín	Primero que probablemente considera la posibilidad de observar el punto final en los procesos de neutralización con un indicador	(22)
Johann Christian Wiegleb	1732-1800	Farmacéutico en Langensalza, trabaja en química analítica	Determina el contenido de álcali de mezclas de sales con ácido sulfúrico (en lugar de mediante cristalización fraccionada), y determina también la fuerza del ácido sosa	(23)
George Fordice	1736-1802	Médico en Londres	Describe por primera vez el uso del hidróxido alcalino, en lugar del carbonato alcalino, para la determinación de ácido sulfúrico	(24)
Johann Carl Friedrich Meyer	1739-1811	Farmacéutico en Stettin y autor de muchos trabajos analíticos	El extracto de violetas tiene un punto de saturación diferente al de la tintura de litmus (precursor de la idea de los indicadores)	(25)
Johann Tobias Lowitz	1757-1804	Formado en San Petersburgo y Göttingen. Farmacéutico de la corte rusa en 1787	Disolución acuosa de carbonato de potasio para la valoración de ácido acético hasta aparición de precipitado	(26)
François Gaultier de Claubry	1792-1878	Farmacéutico, Profesor de química y de toxicología en la Academia de Farmacia de París	Determinación de ácidos carbónico o sulfhídrico libres o combinados con bases en las aguas minerales	(27)
Johan Georg Forchhammer	1794-1865	Geólogo; estudia química y farmacia en Kiel	1849: utiliza permanganato de potasio para determinar las impurezas oxidables en aguas de bebida; método precursor de los de demanda química de oxígeno	(28)
Antoine Alexandre Brutus Bussy	1794-1883	Farmacéutico y profesor de química en la Academia Farmacéutica de París; miembro de la Academia de Ciencia	1847: Utiliza permanganato de potasio en la valoración de ácido arsenioso, en un medio ácido clorhídrico diluido	(29)
Etienne Ossian Henry	1798-1873	Farmacéutico, Director del laboratorio de la Academia de Medicina de Francia	1834: alcaloides con ácido tánico	(30)
			1845: precipita potasio como perclorato potásico	(31)
			1847: valoración de precipitación de cobre con ferrocianuro	(32)
			1855: uso del permanganato potásico para la determinación de yodo y bromo en las aguas minerales	(33)
Antoine Morin	1800-1879	Farmacéutico en la Grand-Rue de Genève,	1828. Investiga el uso de manganeso(II) para valorar cloruro de cal	(34)

Some contributions from physicians and apothecaries to trimetric analysis with additional details of your life and works

Thomas Clark	1801-1867	autor de varias publicaciones químicas Médico en el Hospital de Glasgow y profesor de química en Aberdeen	Determinación de la dureza del agua, método basado en la valoración del agua con una disolución estándar de jabón hasta la formación de espuma persistente tras agitación de la disolución durante cinco minutos	(35-36)
Antoine François Boutron Charlard y Félix Henri Boudet	1796-1879 1806-1878	Farmacéutico en el 12 Boulevard de Bonne-Nouvelle, miembro de la Academia de Medicina. Farmacéutico en la Croix-Rouge, miembro de la Academia de Medicina	Método hidrotimétrico de la determinación de la dureza del agua	(37-38)
Adolphe Ferdinand Duflos	1802-1889	Profesor de farmacia y química en Breslau	cianuro se compleja y se valora con nitrato de plata	(39)
Théophile Jules Pelouze	1807-1867	Farmacéutico, miembro de la Academia de Ciencias	1846: sulfuro de sodio como precipitante de cobre, hasta la desaparición del color azul del complejo de cobre (medio amoniacal) 1847: utiliza el método de Margueritte (42) para la valoración indirecta de ácido nítrico y nitratos, en base a su reacción con exceso de Fe(II)	(40-41) (43)
Frederick Penny	1816-1869	farmacéutico; Profesor de química de la Universidad de Glasgow	1850: Dicromato potásico como valorante de Fe(II), con hexacianoferrate(III) de potasio como indicador externo 1852 (1855): Valoración de protocloruro de estaño 1853: Valoración de índigo	(44) (45-46) (47)
Mathurin Joseph Fordos y Amadée Gelis	1816-1878 1815-1882	Farmacéutico Jefe del Hospital "Charité" en París Propietario de una planta química cerca de París	1855: Clorimetría y transformación espontánea de hipocloritos en cloritos 1859: Empleo del permanganato de potasio en el análisis de los compuestos de azufre	(48) (49)
August Dupré	1835-1907	Médico alemán (Heidelberg) que vivió en Inglaterra. Profesor de química el Hospital Westminster en Londres	Método de determinación de ioduro, cuya sensibilidad es amplificada por Mohr (52-54). Segundo presidente de la "Society of Public Analysts", escribe el primer trabajo en el primer número del The Analyst: "The examination of whisky"	(50-51)
George Noël Fort Denigés	1859-1951	Doctor en Medicina farmacéutico de primera clase, 1888; Doctor en Ciencias, 1891 y en Farmacia Superior, 1892	usa ioduro potásico en medio amoniacal como indicador en la valoración de cianuro con plata; mejora el método de Liebig (57-58)	(55-56)
Hans Wilhelm Carl Friedenthal	1870-1942	Estudia en Heidelberg, Berlín y Bonn, y se gradúa en medicina en 1895; profesor de química fisiológica en Berlín	1904: Primero en idear la determinación colorimétrica de iones hidrógeno por medio de disoluciones de concentración de iones hidrógeno conocidas. Contiene la primera referencia a las disoluciones reguladoras	(59)
Wilhelm Böttger	1871-1949	Farmacéutico; estudia farmacia en Göttingen y Leipzig 1893-1895. Trabaja con Ostwald en Leipzig, en cuya Universidad llega a ser profesor de química	1897: Valoraciones ácido-base usando el electrodo de hidrógeno (potenciométricas). Indica que la forma de las curvas de valoración se encuentra relacionada con la constante de disociación de la sustancia en cuestión.	(60)

Pál Szily	1878-1945	analítica Estudia medicina en la Universidad de Budapest. Trabaja en el Instituto de Fisiología Química (Budapest y Berlín) y en varios hospitales	Recomienda el uso de las disoluciones reguladoras, pudiendo considerarse su inventor. (19, 61)
-----------	-----------	---	--

Los equilibrios de precipitación raras veces satisfacen los requisitos exigibles al análisis volumétrico (interacción estequiométrica entre valorante y reactivo, elevada velocidad de reacción, e interacción cuantitativa). No obstante, podemos destacar en este grupo un método desarrollado por Etienne Ossian Henry (1798-1873) para la precipitación de potasio con una disolución de perclorato de sodio, en medio hidroalcohólico. La aplicación de este procedimiento despertó un gran interés, porque incluye la descripción por primera vez, de una bureta con llave. Se han propuesto también determinaciones de cobre(II) con ferrocianuro de potasio o con sulfuro de sodio. Sin duda, la reacción más importante de este grupo es la determinación de la dureza del agua con jabón estándar ideada por Thomas Clark (1801-1867), solo desplazada cuando entran en escena las complexonas (19-20), introducidas en el análisis químico por el químico suizo Gerold Schwarzenbach (1904-1978) en 1945, un siglo después.

La determinación argentométrica de cloruro por precipitación es adaptada por Adolphe Ferdinand Duflos (1802-1887) en 1837 para su aplicación a la determinación de cianuro, en su complejación con plata(I), abriéndose el campo de las valoraciones de formación de complejos. Justus von Liebig (1803-1873) publica un método similar en 1851, añadiendo cloruro de sodio para hacer más nítido el punto final. La determinación se mejora notablemente en 1893 cuando George Noël Fort Denigés (1859-1951) propone yoduro de potasio en medio amoniacal para la determinación del punto final.

3. DETALLES DE LA VIDA Y DE LA OBRA DE LOS AUTORES

A lo largo de la historia, la química y en concreto la analítica han sido actividades con la que se han comprometido destacados farmacéuticos

“La chimie analytique a toujours été des préoccupations et une des activités importants de pharmaciens” (17)

“From the end of the seventeen century, apothecaries played an increasingly active role in scientific research, especially in chemistry. The expansion of the number of medicines through the addition of chemical preparations, begun by Paracelsus, was at first supported by physicians. Later this development stimulated apothecaries to undertake investigations of their own, however, many of which went far beyond the confines of their professional interest” (62)

Caspar Neumann (1683-1737)

Caspar Neumann (63-64; 65, pp 173-174), Figuras 1 y 2, nace en Zulichau (Silesia), huérfano a los doce, entra de aprendiz de farmacia con su padrino, y transcurridos tres años, dada su capacidad, es encargado de una farmacia, cervecería y destilería, cerca de Unruhstadt, hasta 1704, año en el que abandona Berlín a causa de la Gran Guerra del Norte. Asistente del farmacéutico de Frederick I, toca el violín para el Rey, y viaja a través de Alemania y Holanda, despertándose en él un interés creciente por la ciencia y la medicina. En 1711, año clave en su formación científica, es enviado al extranjero a aprender química, a instancias del médico real Hoffman. En las ciudades mineras de Harz (Alemania Central) aprende ensayo y fundición.

En Holanda estudia a Herman Boerhaave (1668-1738), una de las grandes figuras de la medicina de la época y en 1713 visita Londres. Tras la muerte de su patrón, se emplea en un laboratorio como asistente, y dedica el tiempo libre a impartir cursos privados de química y a participar en la vida científica de la metrópolis. Una vez nombrado Georg Ernst Stahl (1659-1734) médico real, logra persuadir a Neumann para que entre de nuevo al servicio del Rey de Prusia, apoyando su periplo y prometiéndole el cargo de boticario de la corte. En su segundo viaje acude a Londres, y a París, donde sigue cursos de química y botánica, imparte un curso propio, y trabaja con Claude Joseph Geoffroy (1685-1752) el viejo, y Etienne François Geoffroy (1672-1731), consiguiendo el reconocimiento de sus colegas, retornando a Berlín, a través de Roma. Miembro de la Sociedad Berlinesa de Ciencia (1721), de la prestigiosa Junta Médica de Prusia y profesor de química experimental práctica en el Nuevo Colegio Médico de Cirujanos (1724) hasta su muerte.

La importancia de Neumann radica en la influencia que tuvo en el desarrollo de la química por varios motivos:

a) Durante su “Wanderjahre” (viaje de estudios) da a conocer las teorías y técnicas alemanas a los químicos londinenses y parisinos.

b) Como maestro farmacéutico y profesor inicia al joven Andreas Sigismund Marggraf (1709-1782) en la química, animándolo al desarrollo de la “vía húmeda” de análisis.

c) Contribuye como autor a la aceptación de la química (flogística) de Stahl en Alemania y en el extranjero.

d) Distingue, al igual que Stahl y sus discípulos, Johann Heinrich Pott (1692-1777), Johann Friedrich Hencke (1679-1744) y Johann Juncker (1679-1759) entre química pura y aplicada, y sostiene que la aproximación

coloca después como asistente de boticario en Quedlinburg. Retorna a Langensalza, donde el dueño de una botica acaba de fallecer y a la edad de 26 años se le presenta la oportunidad de gestionar el establecimiento de la viuda. Declina la oferta, ya que desea ser independiente y con el dinero heredado de sus padres adquiere su propia farmacia, cuya construcción termina en 1759, con una planta espléndida y un laboratorio modélico.

Hace entonces amistad con Ernst Gottfried Baldinger (1738-1804) médico interesado en la investigación científica (más tarde profesor en Jena y Marburg). Investiga las sales alcalinas en las plantas y confirma el descubrimiento de Marggraf de este tipo de sustancias. Repite con notable exactitud las experiencias de Bergman corrigiendo incluso los errores en sus análisis. En 1779 crea un Instituto para la enseñanza de los farmacéuticos, en el que los estudiantes asisten a clase, participan en experiencias de laboratorio y realizan tareas independientes. Una crítica posterior algo sesgada considera que la enseñanza estaba más dirigida hacia la química que a la adquisición de un conocimiento general de todas las ramas de la farmacia. En los 20 años de existencia del Instituto se forman unos cincuenta estudiantes entre los que se encuentran Johann Friedrich August Götling (1753-1809), profesor de química en Jena; Klaproth, Sigismund Friedrich Hembstädt (1760-1833), y el botánico Carl Ludwig Willdenow (1765-1812), lo que sugiere que el programa de estudios, de hecho, tenía una base amplia.

Su reputación trasciende las fronteras de la propia Alemania visitándole científicos de toda Europa. Wiegand estaba interesado en las industrias del teñido y de la cerveza, y estudia los problemas económicos de su región, siendo miembro del Concejo de la Ciudad y tesorero municipal. Al final de su vida un accidente con fulminato de mercurio casi lo deja ciego. Vendió su botica pero perdió la mayor parte del dinero conseguido en la venta. Publica la "Historisch-kritische Untersuchung der Alchemie", que alcanza una segunda edición. Su lema favorito era

"To doubt is the beginning of knowledge"

No obstante fue un firme partidario de la teoría del flogisto durante toda su vida. Estaba interesado en la historia de la química y escribió una historia sobre la pólvora. Tenía un excelente conocimiento de los procedimientos analíticos. A su muerte era uno de los docentes alemanes mejor conocidos, a pesar de que nunca abandonó su ciudad natal, salvo para realizar un viaje educacional por casi todos los países de Europa.

George Fordyce (1736-1802)

George Fordyce (67), Figura 5, es un producto de la Ilustración escocesa. Alumno de William Cullen (1710-1790) en Edimburgo, se interesa por la química y su relación con la medicina, realizando valiosas contribuciones. Buen químico y buen profesor, hombre de gran vitalidad y valía intelectual. En 1758 se traslada a Londres donde imparte conferencias sobre química,

materia médica y práctica médica durante treinta años, que atraen a numerosos alumnos. Impartía las clases en horario de 7:00 a 10:00, seis días a la semana, dedicando una hora a cada materia. Cada curso de 100 conferencias duraba cuatro meses y los repetía tres veces al año. Su oferta viene a cubrir un vacío, y Fordyce debe recordarse al menos por sus contribuciones a la educación química y médica. Se conservan varias copias manuscritas de las notas de sus conferencias. Crea con John Hunter (1728-1793) dos nuevas sociedades médicas en Londres. Sus estudios abarcan desde los primeros dedicados a la agricultura hasta la invención a edad avanzada de un péndulo compuesto. En un intento de verificar la teoría antiflogística en química, hace una contribución útil (67, p. 401) al uso de los indicadores en el análisis cuantitativo volumétrico

"To decide the origins of the gain in weight of the calx he first found the precise weight (10,148 grains) of pure caustic potash solution required to neutralize 1000 grains of his diluted acid. This was done by a rudimentary volumetric method using the juice of violets as an indicator to determine the neutral point."

Médico en el Hospital de Santo Tomás en 1771, se granjea el respeto del "Royal College of Physicians" por su conocimiento de la química y sus contribuciones a la Farmacopea de Londres, revisada en 1788. Aborda el estudio de la digestión y la fiebre desde un punto de vista fisiológico, gracias a la experiencia clínica adquirida de primera mano, con lo que consigue una gran reputación. Recibe críticas no obstante por su forma de ser y de vestir excéntricas, lo que unido a su actitud hacia los pacientes le resta la ocasión de desarrollar una práctica privada afín a la moda seguida entonces por sus coetáneos.

Buscaba compañía en cafés y tabernas y aunque no era un gran conversador le gustaba escuchar a los demás. Invitado a unirse al Club de Samuel Johnson en 1764, conoce a escritores, artistas y otros intelectuales de Londres. Pasó la mayor parte de su vida inmerso en el trabajo o en la vida social fuera del hogar. Solía cenar solo, lo que junto a su afición por el alcohol sugiere un matrimonio desgraciado, aunque se desconoce si su estilo de vida fue la causa o la consecuencia de este proceder. A pesar de años de arduo trabajo, Fordyce cae en una relativa oscuridad hasta que es "redescubierto" en el siglo pasado.

Johann Carl Friedrich Meyer (1739-1811)

Meyer (68-69), Figura 6, procede de una familia de farmacéuticos de Stettin. Su padre era desde 1728 farmacéutico de la corte y del destacamento de Stettin y su madre hija de un farmacéutico de Berlín. Tras completar el aprendizaje en la farmacia de su padre, amplía estudios con Marggraf en Berlín y luego en Uppsala (Suecia) con Torbern Olof Bergman (1735-1784) y Carl von Linnæus (1707-1778). En 1760 hereda en Stettin la farmacia de su padre. En 1782 funda una fábrica (con subsidio del estado) en la que se produce unguento de alcohol (Franzbranntwein), licores, y desde 1795 agua mineral artificial. En 1796 el número de empleados era de quince.

Publicó más de treinta trabajos sobre materias variadas

(e.g. hierro, ácido fluorhídrico y sílice) en los *Annalen der Chemie*. Mantiene contacto con Suecia (correspondencia con Linneo) y ayuda a difundir en Alemania los logros de los químicos suecos. Miembro de la Leopoldina (Real Academia Prusiana de Ciencias), de la Academia Imperial de Ciencias de Rusia (como extranjero), de la Sociedad de Amigos de Ciencias Naturales de Berlín, y del Colegio de Medicina de Pomerania (1775). Hace campaña a favor de la educación científica de los farmacéuticos y de su independencia con respecto a médicos, de la regulación de las farmacias y del control de los precios de los medicamentos.

Se casa en 1765 en Nürnberg con Maria Susanne, hija del farmacéutico y naturalista de Nürnberg Johann Ambrosius Beurer (1716-1754). Su esposa fallece en Stettin en 1785. En 1803 vende su fábrica al hijo de su hermana, y en 1805 la farmacia a un farmacéutico de Berlín. Miembro en 1811 de la Asamblea de Diputados de Estado de Pomerania, aunque muere en Berlín tres días antes de su apertura (23 de febrero de 1811). Su hijo Heinrich Meyer (1767-1828), médico en Berlín, se casó con Sophie Gedike, hija del reformador escolar prusiano Friedrich Gedike (1754-1803).

Johann Tobias Lowitz (1757-1804)

Lowitz (70-72), Figura 7, conocido por su talento e inventiva, activo solo durante unos 20 años, al afectarse su salud debido a las experiencias de laboratorio (sobrevive a unos cuantos accidentes). Natural de Göttingen, estudia en el "Academy Gymnasium" de St. Petersburg y dos años después entra como estudiante en la farmacia más importante de la ciudad. En 1779 llega a empleado, y al año siguiente prosigue su educación en Göttingen. Su salud, precaria en la edad escolar, se resiente y su carrera universitaria se interrumpe. Tras un largo viaje por Europa recupera fuerzas y retorna a St. Petersburg en 1784, retomando sus estudios en la farmacia principal, antes indicada. El estudio de la química le ocupa en esa época todo su tiempo libre. Es nombrado boticario de la corte. En 1790 es elegido adjunto y en 1793 numerario de la Academia de Ciencias de St. Petersburg.

Desarrolla nuevos métodos analíticos, y en 1785 descubre las cualidades adsorbentes del carbón en polvo, que utiliza en la eliminación de impurezas, y como agente purificador del Vodka, sirope de azúcar y agua. Estudia la cristalización de sustancias e introduce los conceptos de sobreenfriamiento y supersaturación. Usa el microscopio para observar las formas cristalinas obtenidas tras la evaporación de las disoluciones madre, sentando las bases del análisis microquímico. En química analítica investiga el estroncio, cromo, titanio, manganeso, niobio y sus sales. Desarrolla un método de distinguir bario de calcio (como sulfato) por su solubilidad en alcohol. Establece la forma cristalina de un mineral de plomo de Siberia, e independientemente de Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829), en 1798, extrae el cromo del mismo.

En 1794 descubre una técnica para valorar ácido acético con tartrato de potasio. La aparición de un

sedimento consistente en bitartrato de potasio marca el punto final del proceso. Es el primero en aislar un número de sustancias orgánicas en estado puro, usando las técnicas de cristalización, destilación y adsorción, en aislar la glucosa de la miel, y en observar la emisión de la llama de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Obtiene los ácidos dicloro y tricloroacético sometiendo el ácido acético a la acción del cloro. Marggraf (73-74) nota la diferencia en el color que imparte la llama al sodio y potasio.

François Gaultier de Claubry (1792-1878)

Detalles de la vida y de la obra de Gaultier de Claubry (75) en lo que concierne a la iodometría se han considerado en un trabajo previo (9, p 277). La hidrología reviste una importancia fundamental, de la que se ocupan tanto los químicos como los gerentes y los médicos, siendo necesario como indica el propio Gaultier de Claubry (27, p. 167) poner a punto métodos simples, fáciles de aplicar, que no requieran complejos cálculos, ni el uso de instrumentos especiales, y que permitan operar con volúmenes de líquidos suficientemente grandes como para que se eviten las causas de error que afectan a la medida de volúmenes de gases

"Aujourd'hui que l'hydrologie occupe, et avec tant de raison les chimistes, les administrateurs et les médecins, il m'a paru qu'il devenait important de fournir pour la détermination ces divers éléments, des moyens simples, facilement applicables, n'exigeant aucun calcul, ne reposant sur aucune donnée hypothétique pour l'appréciation des résultats, pouvant être mis en usage sans aucun instrument spécial et permettant d'opérer sur des volumes de liquides assez considérables pour voir disparaître toutes les causes d'erreurs afférentes à des expériences qui exigent dans la mesure des volumes de gaz, une précision souvent incompatible avec certaines conditions de l'opération."

Johan Georg Forchhammer (1794-1865)

Forchhammer (76-77), (Figura 8), ejerce de aprendiz de farmacia en Husum (Dinamarca) durante 5 años. En 1815 se matricula en la Universidad de Kiel estudiando física, química, farmacia, matemática y mineralogía. Marcha a Copenhagen en 1818 y participa en una investigación de las capas de carbón y hierro en Bornholm, una isla rocosa del báltico. Hans Christian Oersted (1777-1851), de padre farmacéutico y con estudios en farmacia, y medicina, en esa época profesor de química y física en la Universidad de Copenhagen, era uno de los miembros de la comisión. Recibe el título de Doctor en 1820 por su Tesis "De Mangano", viajando a continuación a Inglaterra para continuar su formación geológica. Conoce a William Prout (1785-1850), Humphry Davy (1778-1829), John Dalton (1766-1844), William Hyde Wollaston (1776-1828), Robert Jameson (1744-1854) y Charles Lyell (1797-1875). Junto a Sir Walter Calverley Trevelyan (1797-1879) investiga la geología y las formaciones de carbón de las Islas Feroe, lo que le lleva a ser miembro de la Real Academia de Ciencias danesa. Profesor de química y geología en el Instituto Politécnico y responsable de uno de sus dos laboratorios desde su apertura hasta su muerte, siendo durante sus últimos 14 años Director del mismo.

Estudia la composición del agua del mar. Es considerado padre de la geología danesa. Sus trabajos se encuentran impregnados de conocimientos químicos. Señala por ejemplo que cantidades trazas de metales pesados están presentes en casi todas las rocas como resultado de su movilidad en las aguas del suelo, que circulan a través de sus fisuras. Estuvo además interesado en la química del suelo y su efecto sobre el crecimiento de las plantas.

La determinación de la materia orgánica del agua no era una tarea fácil y los métodos de ignición existentes en aquella época daban valores aproximados. Forchhammer (28, 78-79) propone un método volumétrico sencillo, precursor de los de determinación de demanda química de

oxígeno, para lo que

“heats a certain quantity of the water to boiling, runs in a dilute solution of permanganate from a burette, till a faint but permanent redness occurs, he then allows to cool, and to a like quantity of pure distilled water adds permanganate from the same burette till a similar coloration is formed; lastly, he finds from the difference the quantity of permanganate reduced by the substances contained in the water.”

No obstante, el agua contiene a veces otras sustancias tales como nitritos, sulfuro de hidrógeno y sales ferrosas que tienen la propiedad de reducir al permanganato por lo que los valores obtenidos por Forchhammer son tan solo comparativos.



Figura 5. George Fordice (1736-1802), (67). Figura 6. Johann Carl Friedrich Meyer (1731-1811), (69).



Figura 7. Johann Tobias Lowitz (1757-1804), (70-71). Figura 8. Johan Georg Forchhammer (1794-1805), (77).

Antoine Alexandre Brutus Bussy (1794-1883)

Bussy (80-93), Figura 9, natural de Marsella, estudia en el Liceo de Lion. A los 19 años entra en la Escuela Politécnica y participa en la campaña de Francia de 1815. Emprende tras estar durante tres años en una farmacia en Lion, los estudios de Farmacia en París, pasando por las farmacias de Félix Henri Boudet (1806-1878), y de Pierre-Jean Robiquet (1740-1840), situada ésta en la rue de la Monnai, con quien colaboró en muchas de sus investigaciones. Llega a ser director del laboratorio que Robiquet tenía en su factoría de productos químicos y farmacéuticos. Entra como preparador de la Escuela de Farmacia de París en 1821, y tras graduarse (y doctorarse) como farmacéutico en 1823, es promovido primero a profesor adjunto y siete años después a titular. Publica en 1829 con Boutron-Charlard un tratado sobre los medios de reconocer las falsificaciones de los medicamentos (86), continuando la labor previa iniciada por Faure (87). La obra es traducida (88) al español por José Luis Casaseca (89-90), de quien hablaremos algo más adelante. Bussy se doctora en ciencias médicas en 1832, con la tesis titulada “Comparaison de la classification des corpos organisés et organiques”. Lleva a cabo una larga carrera científica y administrativa que le conduce a la dirección de la escuela, sustituyendo a Edme Jean-Baptiste Bouillon-Lagrange (1764-1844), quien a su vez había sucedido a Nicolas Vauquelin (1763-1829). Bussy permanece como Director 29 años, hasta su retiro en 1873.

En el ámbito científico sus contribuciones son descolantes. Citemos algunas. Primeros análisis exactos de alcaloides (en particular de morfina), poder adsorbente del carbón y puesta a punto en la fabricación de azúcar, licuefacción de nuevos gases (dióxido de azufre, cloro, amoníaco, cianógeno, sulfuro de hidrógeno),

descubrimiento del trióxido de azufre y puesta en evidencia del sulfato ácido de nitrosilo como producto intermedio en la fabricación del ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo. Aísla el berilio, entonces glucinio, independientemente de Friedrich Wöhler (1800-1882), y el magnesio tratando los cloruros con potasio. Estudia la formación del aceite de mostaza y pone en evidencia de la acción del fermento nitrogenado mirosina.

A la largo de su carrera universitaria no deja de perfeccionar las enseñanzas de farmacia. Profesor titular de química en 1830, encargado de idear una escuela práctica y de asegurar su funcionamiento. Esta medida (la de las manipulaciones prácticas), se mostró revolucionaria, ya que ningún docente disponía entonces de una organización similar en Francia. Como Director de la Escuela de 1844 a 1873 favorece la extensión de los trabajos prácticos de química y bajo su impulso se crean los de física, que Robiquet y Henry Victor Regnault (1810-1878) instauran, primero en condiciones restringidas, y después generalizados por Jean Louis Henry Buignet (1815-1876). Se ocupa del proyecto de creación de una nueva Escuela, que se construye no obstante tras su retiro, entre 1876 y 1889.

Elegido por la Sociedad de Farmacia de Paris en 1824 (Presidente en 1836 y 1868), ha sido miembro de la Academia Nacional de Medicina en 1824 (Presidente en 1856) y de la Academia de Ciencias en 1850 (sección libre). Fundador de la Unión Científica de Farmacéuticos de Francia. Tras su retiro a los 79 años, Bussy funda en la Escuela de Farmacia un laboratorio para los jóvenes farmacéuticos que desean proseguir sus estudios y realizar una Tesis, y publicar subsiguientemente sus trabajos en el “Journal de Pharmacie.”

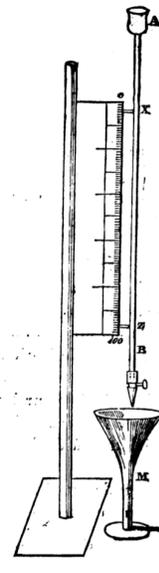


Figura 9. Antoine Alexandre Brutus Bussy (1794-1865), (92). Figura 10. Bureta de Ossian Henry, la primera (31) con llave.

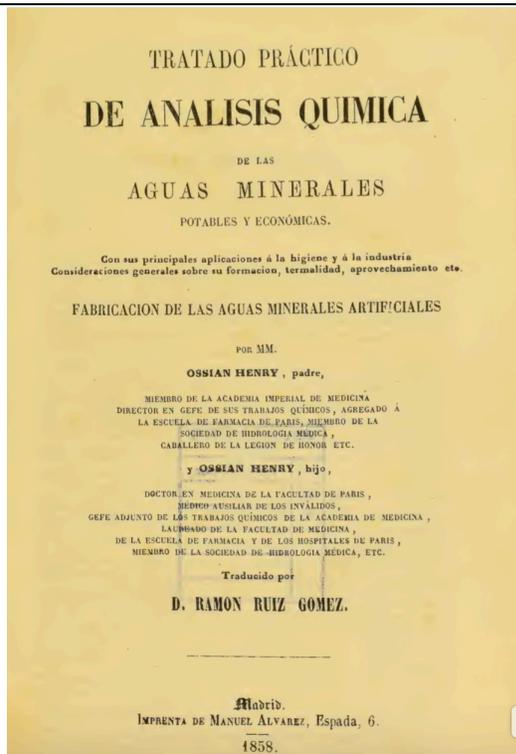
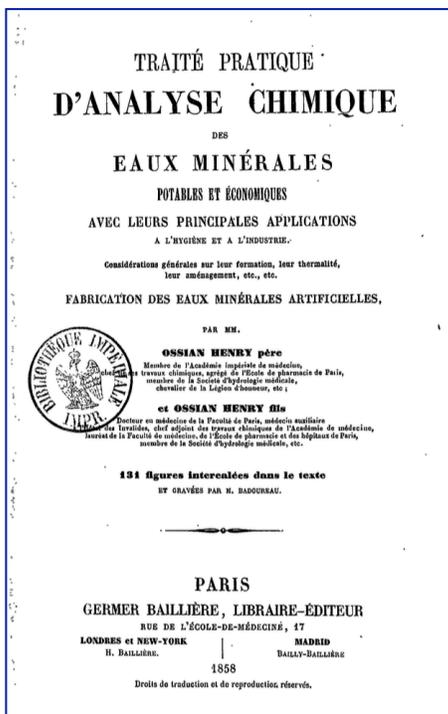


Figura 11. Traité Pratique d'Analyse Chimique des Eaux Minérales (95). Figura 12. Traducción española del Tratado sobre aguas minerales (96).

En lo que respecta a la valoración de ácido arsenioso (29) en medio clorhídrico (Tabla 1) expresa

«Je me sers de réactifs titrés, suivant la méthode qui a été introduite dans l'analyse chimique par M. Gay-Lussac, méthode dont la science et l'industrie ont tiré un si grand parti. Le réactif dont je fais usage est le permanganate de potasse, celui que M. Marguerite a déjà appliqué avec succès a la détermination quantitative du fer. Lorsqu'on

verse une dissolution rouge de permanganate de potasse dans une dissolution d'acide arsénieux le réactif lui cède une portion de son oxygène et le fait passer instantanément à l'état d'acide arsénique. La dissolution ne commence à se colorer, par l'addition du permanganate, que lorsqu'il n'y a plus d'acide arsénieux; l'on a ainsi dans cette coloration elle-même un caractère très-exact et très-facile à saisir pour reconnaître le moment où la transformation est complète. La quantité de réactif employé fait connaître

alors la quantité d'acide arsénieux existant dans la dissolution.»

Etienne Ossian Henry (1798-1873)

Ossian Henry (94) es formado por su padre, Noël Etienne Henry (1769-1832), Director de la Farmacia Central de los hospitales parisinos y profesor de la Escuela de Farmacia. Ossian Henry, miembro de la Academia de Medicina llega a ser Director del Laboratorio químico de la misma. Descubre la sinapina y estudia las aguas minerales. Profesor agregado de la Escuela de Farmacia, contribuye al Diccionario de Pierre-Hubert Nysten (1771-1818), junto con Isidore Bricheteau (1789-1861) y J. Briand, y adquiere una fuerte notoriedad por sus trabajos de hidrología.

La “Société de Pharmacie» había propuesto como premio un tema sobre (31)

“la recherche d’un procédé facile pour apprécier avec exactitude le mélange des potasses du commerce avec les sels de soude, era el tema de un premio propuesto por la Société de Pharmacie.”

El procedimiento que Henri propone se basa en un hecho reconocido por George Serullas (1774-1832), la propiedad que presenta el ácido perclórico de formar con la potasa una sal completamente insoluble en alcohol y precipitar así cuantitativamente esta base de sus diferentes combinaciones salinas. La potasa, en medio acético, incluso en ligero exceso, se disuelve en el alcohol frío de 37 grados, y se separa enteramente cuando se mezcla esta disolución con otra, igualmente alcohólica de perclorato de sodio. En este trabajo sobre la determinación de potasio se describe (Figura 10), por primera vez, una bureta de llave (31, p. 218).

En un trabajo que versa sobre la determinación de oro por vía húmeda y otros ensayos adicionales, Henry lleva a cabo (32) la precipitación del cobre con ferrocianuro potásico

"Lorsque tout l'or a été précipité sur le cuivre, on sature avec soin le liquide au moyen de l'acide sulfurique pur et de manière à obtenir un léger indice d'acidité. On dissout ainsi tout le cuivre précipité à l'état de carbonate, sans toucher à l'or ni au cuivre métallique, on filtre, et dans la liqueur on verse avec précaution et presque goutte à goutte une solution de ferrocyanate de potasse pur, titrée au 40°, en se servant pour cette opération de l'instrument de M. Dupasquier, connu sous le nom de sulfhydromètre; on en ajoute jusqu'à cessation de précipité."

Tras ser nombrado su hijo adjunto de trabajos químicos de la Academia de Medicina, publican (95) entre ambos (Figura 11) el “Traité Pratique d’Analyse Chimique des Eaux Minérales:”

“Pendant les vingt-cinq premières années de ce siècle, les eaux minérales ont été beaucoup dépréciées, sans doute à cause de l’exagération avec laquelle on avait vanté leurs vertus ; aussi beaucoup de médecins ne s’en occupaient-ils pas sérieusement ; pour eux, elles étaient seulement un but de voyage et de distraction à proposer à leurs malades. Depuis une vingtaine d’années, un examen plus attentif et

plus consciencieux a permis de reconnaître la vérité de certains faits, et peu à peu la croyance aux eaux minérales, comme agents thérapeutiques, est revenue.”

La obra es traducida (Figura 12) al español (96) por Ramón Ruiz Gómez (1804-1860), natural de Madrid, Hijo de Hipólito Ruiz López (1754-1816), natural de Belorado (Burgos) famoso farmacéutico y botánico. Ramón estudia farmacia en el Real Colegio de San Fernando y se gradúa en 1829. Ingresó en el Real Colegio de Boticarios de la Corte en 1835, ocupando sucesivamente diversos cargos (97-98) administrativos de importancia. Comisionado en 1844 por la Junta Suprema de Sanidad del Reino para elaborar un proyecto de Ordenanzas de Farmacia. Director de “El Restaurador” en 1857. Correspondiente de las Sociedades de Farmacia de Bruselas, de Amberes y de Lisboa. Traduce importantes obras, además de la descrita de Henry, el Análisis químico cualitativo de Carl Remigius Fresenius (1818-1897) o el Diccionario de alteraciones y falsificaciones de Alphonse Chevalier (1793-1879).

Ya con su padre Noël, Ossian Henry había publicado unos treinta años antes de hacerlo el tratado práctico de las aguas, un manual de aguas minerales y medicinales, traducido al español (99) por Manuel Díez Moreno, médico cirujano del tercer batallón de S. Fernando en Madrid. La introducción del manual comenzaba con la sentencia:

“De todas las sustancias que están repartidas en la superficie del globo no hay ninguna que merezca fijar más la atención de los químicos, ni que sea objeto más digno de sus investigaciones que el agua, ya por el papel tan importante que hace en casi todas las producciones de la naturaleza, ya por su existencia en todos los cuerpos, y por último, por sus numerosos usos para la existencia del hombre, sea en el estado de salud ó en el de enfermedad.”

Antoine Morin (1800-1879)

Morin (100-104) estudia farmacia en Strasbourg, Genève y París (1821) y realiza el examen de estado en 1826 en Genève. Dirige durante un gran número de años (1826-1854) una farmacia importante, y publica excelentes trabajos sobre botánica, química, fisiología y sobre las aplicaciones de la ciencia e industria. Interesado por la historia publica un “Précis de l’histoire Politique de la Suisse” en cinco volúmenes. Miembro de la Sociedad de Historia de Genève en 1855. Representante de los independientes (demócratas) en el Gran Consejo de Genève. Presidente de la Sociedad de Artes.

Las combinaciones del cloro con la cal, potasa, y sosa constituían una importante rama de la industria con múltiples aplicaciones (blanqueo de telas de algodón, lino y cáñamo, impresión de tejidos, decoloración de pasta de papel, fabricación industrial de los cloruro de óxido..). Se requiere por tanto disponer de una forma de determinación, para la cual Morin propone el cloruro de manganeso(II)

“J’avais trouvé dans la dissolution de muriate de manganèse le moyen de parer à ces inconvénients, sans apporter de changement à la forme de l’instrument.”

....

“Lorsqu'on verse le muriate de manganèse dans le chlorure de chaux, l'acide muriatique s'empare de la chaux, l'oxide brun de manganèse précipite et le chlore se dégage. La quantité de liqueur décomposée correspond exactement à celle de chlore dégagé.”

Thomas Clark (1801-1867)

Clark, Figura 13, es bien conocido (105-109) por su método de ablandar las aguas (proceso de Clark) y por el descubrimiento del pirofosfato de sodio que tuvo repercusiones de largo alcance. Se educa en la “Ayr Academy”, escuela secundaria situada en Ayr (South

Ayrshire), en la costa sudoeste de Escocia. A partir de 1816 trabaja como empleado durante diez años en dos empresas de Glasgow, líderes en el sector industrial. La Charles Macintosh que inventa la tela impermeable en 1823 (una vez que Clark deja su empleo), y la Charles Tennant que patenta la preparación de los polvos de blanqueo. En 1826 es “lecturer” en química en la “Glasgow Mechanics’ Institution”, fundada en 1823. No se sabe como o donde Clark aprendió química, pero sus enseñanzas, a tenor de sus alumnos, mostraban un grado elevado de sofisticación que ha sorprendido a los historiadores de la química.

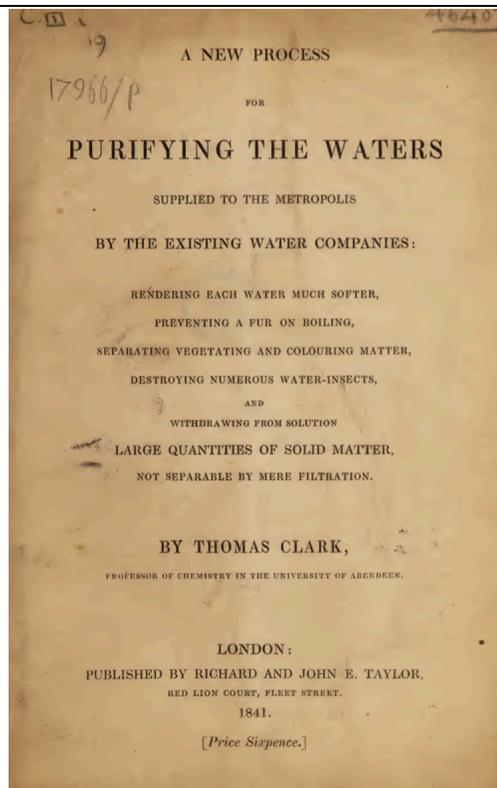


Figura 13. Thomas Clark (1801-1867), (108). Figura 14. Nuevo procedimiento de purificación de aguas de abastecimiento a la ciudad de Clark (35).

Utiliza símbolos y fórmulas, pesos atómicos y moleculares (combining proportions) algo diferentes a los propuestos por Berzelius en 1814, pero poco usados en Inglaterra hasta 1832. Lo más sorprendente en las fórmulas de Clark es que representan estructuras, un concepto rudimentario en su época. Partiendo de pesos atómicos poco usuales ($H=1/2$, $O=8$, $C=6$) llega a fórmulas correctas que expresa de una manera particular separando los átomos y grupos de átomos con signos de puntuación. Sus puntos de vista sobre la constitución de los ácidos y las sales eran más avanzados que los de la mayor parte de sus coetáneos.

Estudiante de medicina en la Universidad de Glasgow en 1827 con el único objeto de enseñar química en una escuela médica. Renuncia a su puesto en la “Mechanics’ Institution” en 1829, ocupando Thomas Graham (1805-1869) su lugar, y ejerce de boticario en una firma de

Glasgow. Obtiene el doctorado en 1831 y en 1833 es profesor de química en el “Marischal College” de Aberdeen, que después se une con el “Kings College” formando la Universidad de Aberdeen. El “Marischal College”, el segundo edificio de granito más grande del mundo, tras El Escorial, es desde 2011 sede del Ayuntamiento de Aberdeen; la Universidad todavía conserva algunas zonas del edificio, y un museo. Clark publica entonces un trabajo en el que describe la obtención de un nuevo compuesto, pirofosfato, a partir del fosfato disódico por calentamiento al rojo y pérdida de agua. Este descubrimiento allana el camino para el estudio de Graham de los ácidos fosfóricos, que conduce al concepto de ácido polibásico y en último término a la comprensión de la constitución de los ácidos en general.

El agua de los pozos, ríos y lagos contiene iones calcio y magnesio en forma de bicarbonatos procedentes de la

disolución de la piedra caliza o dolomita del suelo por la acción del dióxido de carbono y agua. La presencia de calcio(II) y magnesio(II) (y otros cationes) en las aguas de abastecimiento causa molestias y gastos porque: i) interfieren con la acción de blanqueo de los jabones (formando restos insolubles); ii) originan depósitos de carbonato de calcio y de magnesio que se adhieren a la superficie de las calderas, disminuyendo la eficacia de los procesos de transferencia de calor; iii) bloquean incluso el flujo de agua a través de las tuberías. Clark patenta en 1841 el proceso (Figura 14) de ablandamiento del agua que implica la adición de una cantidad calculada de leche de lima (milk of lime). Determina la dureza del agua (Figura 15) calculando la cantidad de una disolución estándar, que Clark denomina “soap test”, que produce una espuma permanente durante cinco minutos, cuando se

añade a una cantidad específica de agua. Idea también una escala de dureza del agua. Un grado de dureza (° en, grado Clark) es el equivalente a un grano (64.79891 mg) de carbonato de calcio en un galón (4.5461 L) imperial o británico de agua, e.g. 14.25 mg/L de CaCO₃. Aunque muy elogiado por Graham y otros, tuvo que pasar cierto tiempo antes de que el proceso de ablandamiento fuera muy usado por las compañías de aguas.

Lo que parecía una carrera prometedora se trunca hacia 1842 o 1843 por el inicio de una enfermedad cerebral de la que nunca se recupera del todo. En periodos de recuperación parcial se interesa por una variedad de temas, la filología del inglés, la reforma de la pronunciación, crítica de textos. Se casa en 1849 con Mary Ewe y tiene un hijo que fallece siendo niño.

CHEMISTRY APPLIED TO ARTS AND MANUFACTURES.

*On the Examination of Water for Towns, for its Hardness, and for the Incrustation it deposits on boiling. By Professor CLARK**

AT various times during the last few years, I have been applied to for information respecting methods I had adopted for examining waters for towns; but ill health has almost always prevented me from returning a satisfactory answer. There has been recently somewhat more occasion for such inquiries, in consequence of the Commissioners of Woods and Forests having been pleased to require, as one of the indispensable conditions to a bill for supplying water to a town being presented by them to Parliament, that there shall be given, in reference to the waters already supplied to the town, as well as in reference to the waters proposed to be supplied,—

* From a private circular addressed by Prof. Clark to his chemical friends.

Figura 15. Trabajo de Clark sobre la dureza del agua publicada en *The Chemical Gazette* (36).

Antoine François Boutron Charlard (1796-1879)

Boutron (110-118), Figura 16, natural de París, procede de una familia de comerciantes proveedores de Louis XIV. Educación básica en el Lycée Charlemagne. Adquiere las habilidades analíticas características de su capacidad científica en el laboratorio de Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829). Farmacéutico (1820), autor de numerosos estudios realizados en el siglo XIX sobre la calidad del

agua de manantial o de ríos utilizada en la nutrición humana. Comienza su andadura en la farmacia de Pierre Martin Charlard (1762-1822), parisino, miembro honorario de la Real Academia de Medicina, casándose mas adelante (1829) con una de sus hijas Eugenie Charlard (que fallece seis años después), añadiendo el nombre de su esposa al suyo para siempre. Segundas nupcias en 1848.



Figura 16. Busto de Antoine François Boutron Charlard (1796-1879) (110);

<http://parismuseescollections.paris.fr/fr/musee-carnavalet/oeuvres/portrait-serieux-d-antoine-francois-boutron-charlard-1796-1870-pharmacien>.

Figura 17. Fotografía de Felix Henri Boudet (1806-1878) (120); <http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/image?anmpx07x0055>.

Miembro de la Sociedad de Farmacia de París (1822), dispone de una oficina de farmacia en el 12 boulevard de Bonne-Nouvelle, donde recibirá a lo largo de los años a muchos farmacéuticos en formación, incluido Émile Jungfleisch (1839-1916), que ingresará en el Colegio de Francia en la década de 1860, y quizás Theodore Gobley (1811-1876), su primo, descubridor de los fosfolípidos, sobre 1832. Miembro de la Real Academia de Medicina (1824). Participa como jacobino en el movimiento democrático que conduce a la Revolución de Julio de 1830 opuesta al poder reaccionario de Carlos X. Editor del “Journal of Pharmacie and Chimie” (1835). Presidente de la Sociedad de Farmacia de París (1843). Caballero (1841) y Oficial (1866) de la Legión de Honor. Miembro del Consejo de Industrias de Saint-Gobain del Consejo Municipal de París y del Consejo de Salud y Saneamiento del Departamento del Sena. Coleccionista de autógrafos, amigo del poeta Casimir Delavigne (1793-1843), e interesado en Mademoiselle de Scudery (1607-1701), de la que edita un libro. Su hija Louise Félicité se casa con Edmond Frémy (1814-1894), a quien transfiere la farmacia cuando se retira de la misma en 1834.

Sus estudios sobre la naturaleza de los principios activos presentes en vegetales y animales son extensos. Colabora con Pierre Robiquet (1780-1840) farmacéutico de gran renombre en un estudio (inconcluso) sobre la identificación de la amigdalina en almendras amargas. Friedrich Wöhler (1800-1882) y Justus Liebig (1803-1873), unos meses más tarde (1832), enuncian las conclusiones sobre la estructura de la amigdalina y la detección del radical benzoilo. Colabora con Théophile-

Jules Pelouze (1807-1867) en el estudio de la asparramida y del ácido aspármico. Miembro del Consejo de Salud de París, hará de la calidad del agua potable, del agua de la ciudad y del agua mineral, tema de muchos debates y polémicas en el siglo XIX, el núcleo de su trabajo durante casi treinta años, en colaboración sucesiva con Philibert Patissier (1793-1863) en 1837 (aguas minerales naturales), Etienne Ossian Henry (1798-1873) en 1848 (aguas de París), Félix-Henri Boudet (1806-1878) en 1855 y 1856 (control de calidad de aguas de manantial y ríos). También publicó con Antoine Bussy (1794-1882) un manual para detectar la falsificación de medicamentos, traducido al español como hemos indicado previamente por Casaseca.

José Luis Casaseca y Silvan, químico industrial y científico español, descubridor de la thenardinita, denominada de esta manera en honor de Louis Jacques Thenard (1777-1857), de quien era discípulo. Roldan Guerrero lo incluye en el diccionario de autores farmacéuticos españoles aludiendo a un posible caso de “camouflage” de la profesión farmacéutica

“tanto en químicos como en naturalistas, sobre todo en el pasado siglo XIX”

dada la naturaleza de las traducciones a las que se dedica. Casaseca emigra a Cuba, y es el fundador (119) del “Instituto Cubano de Investigaciones Químicas”.

Felix Henri Boudet (1806-1878)

Boudet (120-125), Figura 17, natural de París, a los 7 años es alumno interno en la institución Massin, donde coincide con sus primos Eugène y Polydore Boullay (1806-1835). Prosigue su educación en el “Collège

Charlemagne”, superando el examen de “baccalauréat” en 1823. Adjunto como alumno a la farmacia de la rue Four donde acomete los trabajos prácticos del laboratorio. Bachiller en Ciencias (1828). Funda un asociación de beneficencia precursora de la de “Saint-Vincent-de-Paul”. Licenciado (1831), Diploma de Farmacéutico y Doctor en Ciencias Físicas (1833) con el “Etude de l’action hypoazotique sur les huiles”, y en Farmacia, con “La nature du sérum du sang”.

En 1833 toma la dirección de la oficina de la familia, reemplazando a su tío Jean Pierre Boudet (1748-1828), que acompaña al general Bonaparte a Egipto, y que había sucedido en 1766 a Nicolas Deyeux (1745-1837) en la farmacia creada en la plaza del Croix-Rouge por Piat. Se casa en 1834. A pesar de su trabajo saca tiempo para investigar sobre las aplicaciones de la química a la farmacia. Redactor (desde 1831 a 1875) del “Journal de Pharmacie et de Chimie”, fundado por su padre y su tío Pierre François Guillerme Boullay (1777-1869) con la ayuda de Charles Louis Cadet Gassicourt (1769-1821), Louis Antoine Planche (1774-1840) y Destouches. En 1841 el “Collège de Pharmacie” pierde su autonomía y entra en la Universidad del estado bajo el nombre de Escuela Superior de Farmacia, inaugurando la agregación con Gaspard Adolphe Chatin (1813-1901), el único superviviente, y con Heny, Buigner y Copley

“Ces cinq hommes ont tenu ce qu’ils promettaient au début de la carrière et étendu cette parole: l’officine du pharmacien a été le berceau de la chimie. Tous ont exercé la profession avec distinction, soit dans les hôpitaux, soit à la tête des maisons les plus justement renommées de Paris. Tous ont été membres de l’Académie de médecine.”

Cruz de Caballero de la Legión de Honor (1846). Pierde al hermano, médico con una prometedor carrera, y al padre (1849), y su salud se deteriora, abandonando la práctica de la farmacia en pro de la investigación. Traspasa su oficina a Henri-Edmond Robiquet (1822-1860), joven agregado de la Escuela de Farmacia, hijo de Jean Pierre Robiquet (1780-1840). Miembro del Consejo de Higiene y Salubridad de Paris (1852), y de la Academia de Medicina (1856). Comprometido con la Higiene infantil. Thenard, su venerable maestro, le pide que organice la Sociedad de “Amis des Sciences”. A la muerte de su amigo M. De Sernarmont es nombrado Secretario General de la Sociedad (1860) siendo durante veinte años el alma y la vida de la misma.

En 1854 colabora con Boutron en el tema de las aguas potables. Idean un procedimiento rápido y seguro para el análisis de las aguas, y el año siguiente la Academia de Ciencias les concede el premio Montyon a la memoria por ambos presentada. Durante veinte años se aplica este método hidrotimétrico. Detalles sobre la dureza del agua pueden consultarse en las referencias (126-127). Un grado francés equivale a 10 mg/L de CaCO₃. Colaborador y guía de ingenieros encargados por la administración municipal para suministrar a Paris un servicio de aguas (potable, sana y abundante) satisfactorio. Analiza las aguas residuales (fertilizar tierras estériles, tras la eliminación de principios

impuros e insalubres). Investigan sobre un sistema de eliminación de los residuos, que constituía un foco permanente de infección e insalubridad.

Adolphe Ferdinand Duflos (1802-1889)

Duflos (128-130), natural de Artenay, cerca de Orleáns. Su padre era soldado del ejército francés. Huérfano a una edad temprana, su tío, cirujano del ejército francés, lo interna, y al fallecer durante la campaña rusa de 1812, es adoptado por el rector del Liceo de Torgau (Dr. Benedicto), con quien permanece. Aprendiz de farmacia en Annaberg en 1815, donde permanece seis años, y asistente después de una farmacia en Breslau, donde también se fabrican productos químicos a una escala bastante extensa. Tras tres años como asistente del instituto farmacéutico en la universidad de Halle (donde estudia ciencias naturales y química), regresa a Breslau en 1833, y enseña química en el Friedrichs-Gymnasium. En 1842 obtiene su habilitación, al año siguiente se convierte en administrador de la farmacia de la Universidad, en la que funda el Instituto Farmacéutico de la Universidad de Breslau, que dirige hasta 1866, cuando los graves problemas oculares le obligan a presentar la renuncia. En 1846 se convirtió en profesor asociado de química farmacéutica en Breslau, alcanzando una cátedra completa en 1859. La universidad, en reconocimiento de sus valiosos servicios prestados, le confiere los títulos de doctor en filosofía (1841) y medicina (1861). Breslau, capital de baja Silesia pertenece tras la II Guerra Mundial a Polonia (Wroclaw en polaco)

La obra de Duflos es extensa y versa sobre temas relacionados con la química farmacéutica, alimentaria, agrícola, analítica y técnica. Entre sus contribuciones más importantes se encuentra su Libro química para el boticario "Chemisches Apothekerbuch: Theorie und Praxis der in pharmazeutischen Laboratorien vorkommenden pharmazeutisch-, technisch- und analytisch-chemischen Arbeiten" (1842-43; 6ª ed., 1880), considerada durante muchos años como la mejor obra de referencia en alemán sobre los productos farmacéuticos, y para uso en laboratorios de farmacia. Al término de su carrera académica, Duflos se retira a Annaberg, donde se inició en el arte y ciencia de la farmacia, y vive con los descendientes de sus padres adoptivos hasta la muerte.

En la Figura 18 se muestra una placa conmemorativa de Duflos en Kudowa-Zdrój, ciudad fronteriza entre la República checa y Polonia, en la que existe uno de los balnearios más antiguos de Polonia y de Europa. En 1847 Duflos hizo un análisis químico de las aguas locales y afirmó que tenía rasgos curativos. la creencia de que las aguas eran buenas para tratar las enfermedades cardíacas elevó el número de visitantes considerablemente.

Theophile Jules Pelouze (1807-1867)

Detalles de la vida y obra de Pelouze han sido comentados (131-133) en una publicación previa. Vamos a comentar la volumetría de precipitación propuesta para el cobre, basándose en la precipitación como sulfuro en medio amoniacal:

“On se rappelle que mon procédé est fondé sur la propriété que présente le cuivre d’être précipité de ces dissolutions ammoniacales par le sulfure de sodium avant la plupart des autres métaux, et principalement avant le plomb, l’étain, le zinc, le cadmium, le fer, l’antimoine, le bismuth et l’arsenic.

Comme aucun de ces métaux ne donne des dissolutions colorées, il en résulte que le terme de la précipitation du cuivre est facile à saisir, puisqu’il est indiqué par la décoloration même des liqueurs ou il se trouve”

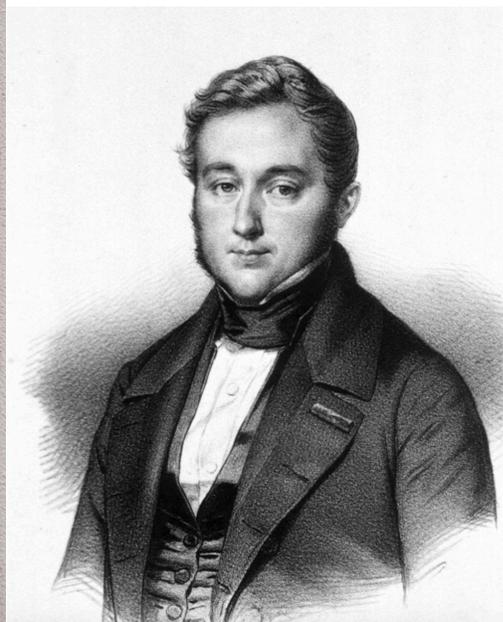
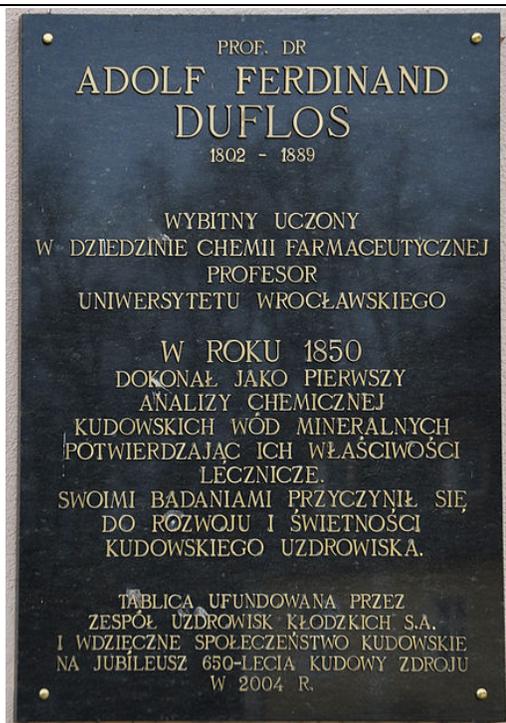


Figura 18. Placa conmemorativa (128) de Duflos en Kudowa, ciudad situada en la baja Silesia, en la frontera entre Polonia y Chequia, a 140 km de Praga. Figura 19. Théophile Jules Pelouze (1807-1867) (133).

En caliente, de 75 a 80 °C, se obtiene un oxisulfuro de composición constante (5CuS , CuO), con buenos resultados. Se determina la composición de monedas de cobre o de bronce en circulación, en Francia y en el extranjero, y medallas y monedas más o menos antiguas.

Al ser solubles en agua, los métodos generalmente utilizados en el análisis de otras sales, y que consisten en la formación de un precipitado de composición conocida, que se pesa una vez lavado y desecado, no son aplicables a los nitratos. La composición del salitre bruto destinado a ser refinado en los talleres para fabricar pólvora, debe ser conocida. Pelouze revisa los métodos previamente ideados para la determinación de nitratos y propone un método indirecto basado en el empleado por Marguerite para la determinación del hierro

“De divers métaux, l’un de ceux dont les sels se suroxydent ou se perchlorurent avec le plus de facilité, est le fer ; on sait, d’après les expériences de M. Margueritte, qu’une dissolution étendue de protochlorure de fer se suroxyde pour ainsi dire instantanément, lorsqu’on y verse, à la température ordinaire, une dissolution d’hypermangante de potasse, et que l’addition de la plus petite quantité de caméléon dans un sel de fer ainsi peroxydé comunique a la liqueur une tinte rose, qui devient un indice certain du terme même de la suroxydation.”

Frederick Penny (1816-1869)

Penny (1816-1869), Figura 20, es educado en las escuelas de Sherborne (Dorsetshire) y Dr. Lord’s Academy (Tooting). Siendo niño una institutriz lo arrojó al suelo, por lo que sufrió a lo largo de su vida de una afeción de la espina dorsal (torcida). Aprendiz (en solitario) a las edad de 17 años durante cinco años (1833-1838) del farmacéutico y químico analítico Henry Hennell (1797-1842) en “Apothecaries’ Hall”, cobrando 100 £ al año. Asiste durante los años 1836 y 1837 a las conferencias de Thomas Brande (1788-1866) y Michael Faraday (1791-1867) en la Royal Institution, ampliando así el rango de sus conocimientos científicos. Durante 1837 acude también a las clases de botánica de John Lindley (1799-1865).



Figura 20. Frederick Penny (1816-1869) (142).

Gracias a la recomendación de Thomas Graham (impresionado por la destreza analítica de Penny en la determinación de pesos atómicos) sucede a William Gregory (1803-1858) en la cátedra de química (no remunerada) del “Anderson’s College”, en Glasgow. Dado que las clases eran pequeñas y rendían pocos dividendos, unido a la carga que suponía el alquiler de los espacios (laboratorios y aulas) se ve forzado a emplear su brillante talento analítico en la consultoría legal y comercial. Es por lo que las cualidades que había mostrado en Londres no se

ven reflejadas después en el número (escaso) de publicaciones. No obstante hace una visita a Liebig en 1843 y se le concede el doctorado (PhD) sobre la base de sus trabajos publicados.

El trabajo más importante de Penny se publica en 1839. Mientras ensaya el nitrato de potasio en salitre crudo observa que las cantidades reales de cloruro potásico producidas por la reacción del nitrato con el ácido clorhídrico son diferentes a las teóricas. Sospecha entonces que los equivalentes químicos al uso no eran correctos, y emprende una nueva determinación de los pesos equivalente de cloro, nitrógeno, potasio, sodio y plata, sobre la base de que el peso atómico del oxígeno era ocho veces superior al del hidrógeno. Este elegante trabajo fue muy apreciado por y ejerció influencia en Jean Servais Stas (1813-1891). El trabajo, de gran trascendencia se publica en los “Transactions of the Royal Society of London”, habiendo sido presentado previamente a una de las reuniones de la sociedad (24 de enero de 1839) por Hennell, ya que Penny no era “Fellow”.

Esta contribución era importante por un doble motivo. En primer lugar por las técnicas prácticas llevadas a cabo, el uso de una balanza (counterpoised) y de reactivos cuidadosamente preparados, y la explotación de las conversiones nitrato-cloruro y clorato-cloruro. En segundo lugar porque confirman los resultados de Edward Turner (1796-1837) publicados en 1833, lo que implicaba la desaprobación (148) de la teoría de William Prout (1785-1850), defendida por Thomas Thomson (1817-1878), de que todos los pesos atómicos eran múltiplos del hidrógeno

“the favourite hypothesis, of all equivalents being simple multiples of hydrogen is no longer tenable”

Tabla 2. Valores de los pesos atómicos (138, 142)

	Penny (1839)	Stas (1860)	IUPAC (1979)
Cloro	34,45	35,46	35,4227
Nitrógeno	14,02	14,041	14,0067
Potasio	39,08	39,13	39,0983
Sodio	23,05	23,05	22,9897
Plata	107,97	107,943	107,8682

Stas llega a la misma conclusión en 1860. Una vez en Escocia Penny no prosigue estas investigaciones; los estudios que allí aborda están relacionados con problemas prácticos. En 1850 introduce una determinación volumétrica de hierro (Figura 21) por reducción del cromato de potasio, o bicromato, utilizando ferricianuro de potasio como indicador externo, que se lleva a cabo rápidamente y que requiere tan solo una destreza moderada

“...but when, as is usually the case, the compound of iron occurs mixed with other substances, and specially with alumina and phosphates, the exact determination of its amount by any one of the ordinary processes is both tedious and difficult, requiring considerable time and a certain amount of practical skill on the part of the operator”

“Suffice it to say, that after various unsuccessful experiments, and repeating Marguerite’s process with the permanganate of potash (prepared according to Dr. Gregory method) I was induced to try the neutral chromate of potash, and was speedily convinced that it might be most advantageously employed for the estimation of the oxides of iron”

La determinación de hierro se presenta a la “British Association” en 1850, en su reunión de Edinburgh. Otra aplicación del cromato de potasio es la estimación de estaño en cloruro estannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cristalizado, del que grandes cantidades se usaban por los impresores y tintoreros en Glasgow. También lo aplica a la determinación del yodo liberado a partir del ioduro por el ácido crómico en presencia de ácido clorhídrico, y a la estimación de la fuerza relativa de diferentes muestras de

índigo.

Penny gozaba de una elevada estima en Escocia y ayudó a restaurar la durmiente reputación del “Anderson College’s” en medicina, y especialmente en química. Ampliamente conocido en círculos médicos y legales por su brillante intervención en casos de asesinato, algunos famosos como los de Madeleine Smith en 1857 (arsénico, no probado) y Dr. Edward William Pritchard en 1865

(acónito, culpable). Se dice que obtuvo en 1860 derivado de su práctica, una ganancia del orden de las 6000 £. El número de estudiantes que seguían sus clases en esa época era el más elevado de Gran Bretaña. Los últimos meses de la vida de Penny fueron amargos porque el Presidente de la Institución James Young (151) dota una cátedra adicional de química técnica en el “Anderson Colleges’s”, lo que interpreta Penny como un duro golpe a su reputación.

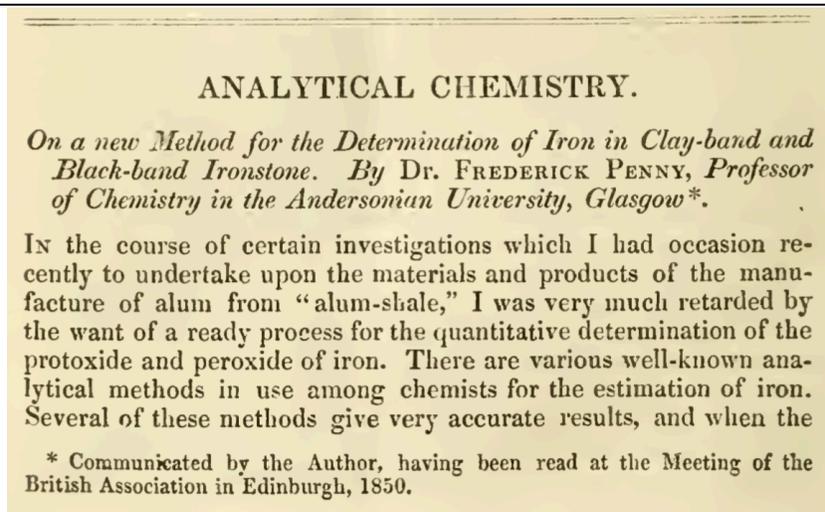


Figura 21. Trabajo de Penny sobre la determinación de hierro con dicromato (40), publicado en The Chemical Gazette.

Mathurin Joseph Fordos (1816-1878) y Amadée Gelis (1815-1882)

Detalles de la vida y obra de estos autores se han comentado previamente, mencionándose en la Tabla 2 una de sus contribuciones a la clorometría y al empleo del permanganato en el análisis de los compuestos de azufre (152).

August Dupré (1835-1907)

Dupré (153-156), Figura 22, nace en Mainz. Su padre era mercader y ciudadano del entonces “Freie Reichsstadt” de Frankfurt-am-Main. Descendiente de hugonotes (franceses) tanto de línea paterna como materna. Educación escolar variada, completada en las Escuelas Politécnicas de Giessen y Darmstadt. Comienza los estudios de química en la Universidad de Giessen a la edad de 17 años, asistiendo a las clases de Hermann Franz Moritz Kopp (1817-1892) y otros. En 1854 se desplaza a Heidelberg donde sigue las enseñanzas de Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) y Gustav Kirchoff (1824-1887) entre otros, y obtiene su doctorado en 1855 a los veinte años de edad. Cincuenta años más tarde la Universidad renueva su Diploma (Goldenes Doctor-Jubiläum) en reconocimiento a su trabajo científico. Entre los compañeros de Giessen y Heidelberg que llegaron a ser famosos se encuentran Augustus Matthiessen (1831-1870), Henry Enfield Roscoe (1833-1915), y Jacob Volhard (1834-1910).

En otoño de 1855 se traslada a Londres (donde permanece el resto de su vida) convirtiéndose en asistente de William Odling (1829-1921), con quien permanece hasta 1863 en el “Guy’s Hospital”. En 1864 sucede como

“Lecturer” de Química y Toxicología en la “Westminster Hospital Medical School” a su hermano mayor Friedrich Wilhelm Dupré (1834-1908). Friedrich renuncia al puesto para dedicarse a la minería en los depósitos de sal recién descubiertos en Stassfurt (Alemania). August adquiere la nacionalidad inglesa en 1866. Renuncia al puesto en la Escuela Médica del Hospital de Westminster en 1897, practicando hasta su defunción la consultoría química en su laboratorio privado en la “Edinburg Mansion” (Westminster), tanto privada como en conexión con varios Departamentos del Gobierno, lo que venía haciendo desde 1885.

Dupré se distingue por su comprensión de los temas, su meticulosidad, originalidad, entusiasmo y capacidad para abordarlos, ya sean analíticos (alimentos, aguas), legales, accidentes laborales, explosivos, purificación de aguas, tratamiento de aguas residuales, etc. Publica no menos de 34 trabajos entre 1855 y 1902 (Proceedings and Transactions of the Royal Society of Chemistry, Journal of the Chemical Society, The Analyst), los primeros dedicados al análisis volumétrico. Su capacidad de trabajo era sobrehumana. “Fellow” de la “Royal Society” (1875), Presidente de la “Society for Public Analysts” (1877), Vicepresidente del “Institute of Chemistry” (1885), y examinador de química en el “Royal College of Physicians” (1886 y 1892).

Dupré propone un método volumétrico de determinación de ioduro en presencia de cloruro y bromuro, tras una sugerencia de Bunsen. Karl Friedrich Mohr (1806-1879) describe (52-54) los métodos de Golfier-Besseyre y de Dupré (que solo difieren en el

indicador) para la determinación de yoduro, y amplifica la sensibilidad del procedimiento. El yodo es oxidado por el cloro a yodato, eliminándose el exceso de cloro por ebullición. Añade a continuación yoduro de potasio, y el yodo liberado se valora en presencia de cloroformo. El

factor de amplificación de este método es de seis, y puede determinarse incluso una concentración de 1 mg/ml de yodo. Las referencias (157-160) pueden consultarse para introducirse en el interesante tema de las reacciones de amplificación.

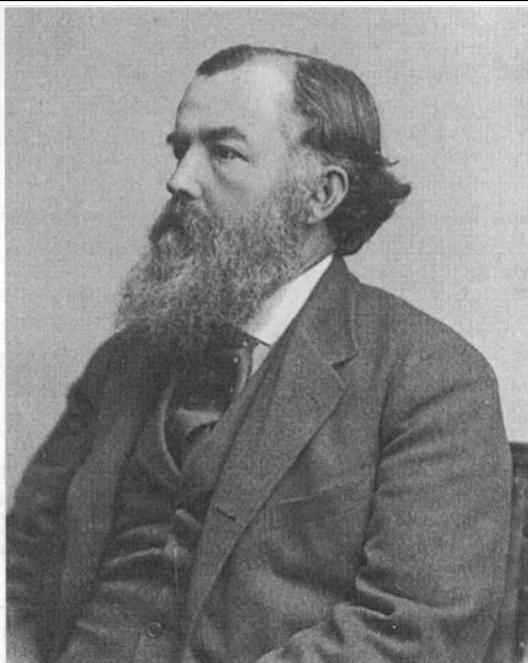


Figura 22. August Dupré (1835-1907), (153). Figura 23. Georges Denigés (1859-1951), (170).

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE CYANIMÉRIQUE
ET SUR LES APPLICATIONS QUI EN DÉRIVENT;
PAR M. G. DENIGÉS.

PREMIÈRE PARTIE.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE ET APPLICATIONS DIRECTES.

Liebig a montré que lorsqu'on ajoutait de l'azotate d'argent à du cyanure de potassium en solution aqueuse, il se formait un cyanure double soluble, d'argent et de potassium, d'après l'équation

$$\text{AzO}^3\text{Ag} + 2\text{CyK} = \text{CyAg}, \text{CyK} + \text{AzO}^3\text{K},$$

et qu'un excès, même très faible, de liqueur argentine était décelé par la précipitation de cyanure d'argent insoluble.

Il a appliqué (*) cette réaction au dosage de l'acide cyanhydrique libre ou combiné et sa méthode est considérée, jusqu'à présent, comme la plus rigoureuse de celles que nous possédons pour effectuer ce dosage.

(*) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 102.

Figura 24. Trabajo publicado por Denigés “in extenso” sobre (56) el principio del método de determinación de cianuro y sobre sus aplicaciones directas e indirectas.

La determinación de la materia oxidable en agua plantea problemas, de ahí los intentos iniciales de utilizar con esa finalidad el permanganato de potasio

“The uncertainty which surrounds the determination of

the organic and other volatile matter by the ignition of the dried water-residue, has led to attempts being made to estimate indirectly, by means of potassic permanganate, the amount of organic matter present in the water before evaporation.”

Forchhammer propone en 1850 la mezcla de concentraciones conocidas de permanganato de potasio con muestras de agua y observación de la decoloración de la disolución rosada. Miller (161-163) adopta y mejora el ensayo (tiempo de contacto de 3 horas y valoración del yodo liberado por adición de ioduro de potasio al exceso de permanganato, con tiosulfato). Aún así adolece de varias deficiencias: i) no se indica una temperatura definida a la que conducir las experiencias; ii) la operación se lleva a cabo en matraces o vasos de precipitado, al aire libre, afectando en consecuencia la presencia de varios gases o de polvo en el aire a los resultados. Se ha realizado de manera simultánea la experiencia (164) con agua pura y con la muestra sujeta a experimentación, deduciendo el oxígeno absorbido por el agua del absorbido por la muestra. Es por lo que Dupré (161) propone el uso de temperatura constante, 80 °F, lo que obvia la realización del blanco y vuelve el ensayo más simple y exacto. Estos métodos no conducen a una expresión numérica de la cantidad de materia orgánica presente puesto que las aguas contienen a veces otros cuerpos que tienen la propiedad de reducir el permanganato de potasio, como hemos indicado previamente. Frankland (165) muestra en 1868 que el procedimiento es defectuoso e insatisfactorio. La variedad de versiones existentes de la prueba condujo (166) a problemas

“Solutions so different in strength are used, and there are such diverse ways of employing them, that it is difficult, and in some cases impossible, to institute any comparisons between the results arrived at”.

George Noël Fort Deniges (1859-1951)

Deniges (167-179), Figura 23, natural de Burdeos, de padre tallador de piedra, estaba destinado a ser arquitecto. Pasa la mayor parte de la vida en su ciudad nativa. Su vocación le dirige a la química, llevando a cabo en su infancia multitud de experimentos en un laboratorio rudimentario. Adquiere de su propio peculio el “Précis de Chimie” de Langlebert y los de Boutert y Monvel. La química analítica va a constituir su campo de aplicación, y en especial la química analítica orgánica. Denigès contribuye a despojar a esta disciplina de la máscara del empirismo, sentando sus bases racionales. Sus contribuciones a la microquímica son también importantes, extendiéndose a todos los campos (inorgánica, orgánica y biológica). Profesor descolante, cuya enseñanza cautiva a los jóvenes alumnos, tanto por la elocuencia de sus palabras como por la lógica de sus exposiciones. Prestigioso embajador de la ciencia y del pensamiento francés.

Bachiller en ciencias (1877), y en letras (1878). Aconsejado por un viejo amigo, el doctor Gervais-Kiosewicz, médico del hospital de Bourdeaux se embarca en la carrera médica. En esa época, las bases de las ciencias físicas, químicas y naturales se enseñaban en la Facultad de Medicina. Licenciado en ciencias físicas (1880). Doctor en medicina (1884), con la tesis “Contribution à l’acidité de l’urine”. Farmacéutico de 1ª clase (1888). Doctor en ciencias (1891) con la disertación

“Recherches sur les combinaisons de sulfites métalliques avec les amines aromatiques”. Farmacéutico superior (1892) (equivalente al Doctorado en Farmacia) con la tesis: “Contribution a l’étude des lactoses”. Obtiene también el certificado de “agrégé de chimie médicale”, siendo por tanto competente para enseñar esta materia. Denigès realiza una brillante carrera universitaria en la Facultad de medicina y farmacia de Burdeos, donde el decano Pitres crea la cátedra de química biológica, de la que llega a ser titular, desde 1898 hasta su jubilación en 1930.

Investigador apasionado y trabajador incansable no cesa jamás su labor, habiendo instalado incluso un pequeño laboratorio en su domicilio para continuar con las experiencias llevadas a cabo en la Facultad. Unos 680 trabajos en su haber (tan solo unas 40 en colaboración), el primero publicado en 1880, incluyendo 59 comunicaciones presentadas a la Académie des Sciences, aparecidas en los “Comptes rendus”. Sus revistas de preferencia incluyen el “Journal de pharmacie et de chimie”, “L’Union pharmaceutique” y sobre todo el “Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux”. Como profesor honorario continuó trabajando y publicando y a pesar de su avanzada edad todavía acudía al laboratorio de forma regular.

La cianoargentometría (Figuras 24 y 25), la reacción cérica-molibdica, los reactivos hidrostrictina, sulfosorsínico, o el reactivo sulfato merúrico ácido, están asociados a su nombre. La toxicología le debe el método nitrosulfúrico de destrucción de la materia orgánica adoptado en las investigaciones de tóxicos minerales durante las investigaciones judiciales. Es necesario subrayar que en un tiempo en el que no existían los métodos instrumentales, las técnicas colorimétricas, cronométricas y microquímicas descubiertas y puestas a punto por Denigès, eran de gran valor y permitieron progresos considerables dadas su sensibilidad, especificidad y variedad de aplicaciones.

Liebig había propuesto un método de determinación de ácido cianhídrico y de cianuros alcalinos basado (Figura 25, parte central) en la formación de un argentocianuro alcalino soluble por adición a la disolución de cianuro de una disolución valorada de nitrato de plata. La aparición de un precipitado de cianuro de plata -producto de la descomposición del complejo soluble- tras la adición de un exceso de reactivo indicaba el punto final. El método de Liebig no estaba exento de inconvenientes: i) requería operar en medio neutro, siendo inaplicable en presencia de amoníaco en el cual el cianuro de plata era soluble; ii) percepción demasiado precoz del punto final ya que el cianuro de plata precipitado bajo una forma grumosa hacía difícil su redisolución por el cianuro alcalino en exceso. La sugerencia realizada por algunos autores del uso de una pequeña cantidad de cloruro de sodio en el medio de reacción (o la de un bromuro alcalino) no daban resultado.

Denigès retoma la cuestión emprendiendo el estudio térmico de la reacción de Liebig y comprueba que el calor de formación del complejo argentocianurado es superior al

de los cloruro, bromuro y ioduro de plata, y el del cianuro de plata superior al de los cloruro y bromuro de plata, pero inferior al de ioduro de plata. Propone entonces modificar el método de Liebig recurriendo al uso del ioduro potásico como indicador, en medio fuertemente amoniacal, que impide la precipitación del cianuro de plata al formar un complejo soluble en este medio, en el que el ioduro de

plata permanece insoluble. Esta ingeniosa modificación hacen más precisa la percepción del punto final, marcado por la formación brusca de un precipitado coloidal de ioduro de plata que persiste de forma indefinida una vez formado, pasando el método a denominarse de Liebig-Denigès.

Prüfung der Blausäure und der blausäurehaltigen Wasser.

Duflos giebt zu diesem Zwecke eine Methode an, die sich auf das Gay-Lussac'sche Princip, das Fällungsmittel statt des zu fällenden Körpers zu bestimmen, gründet, und die in der That vor den bisherigen Methoden, das Berlinerblau oder das Cyansilber und Quecksilber zu bestimmen, den Vorzug einer expediteren und bequemerer Anwendung hat.

Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehaltes der medicinischen Blausäure, des Bittermandel- und Kirschchlorbeerwassers; von Justus Liebig.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalklösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam zugießt, so entsteht ein Niederschlag, der bis zu einer gewissen Grenze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet. Setzt man der Blausäure, Aetzkalklösung und einige Tropfen Kochsalzlösung zu und mischt sie sodann mit der Silberlösung, so kann man wie zuvor ein gewisses Verhältniß der letzteren zusetzen, ehe einbleibender Niederschlag erscheint, der in diesem Falle weifs, nämlich Chlorsilber ist.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode générale pour le dosage volumétrique de l'argent sous une forme quelconque*; par M. G. DENIGÈS.

« Le dosage volumétrique ordinaire de l'argent, fondé sur l'emploi d'un chlorure alcalin comme réactif de précipitation et le chromate de potasse comme indicateur, exige qu'on opère en milieu rigoureusement neutre; en outre, il est influencé par la présence d'un assez grand nombre de substances organiques; enfin il est limité aux combinaisons argentiques solubles dans l'eau. Le procédé de Volhard-Charpentier, au sulfocyanate de potasse, est déjà plus général, puisqu'il permet d'opérer en présence d'acide azotique, mais il exclut tous les sels d'argent insolubles dans cet acide. La méthode que nous allons décrire s'étend, au contraire, à toutes les combinaisons argentiques sans exception.

» Liebig a montré (1) que, lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à du cyanure de potassium, sans excès d'alcali, il se forme un cyanure double d'argent et de potassium soluble, d'après l'équation

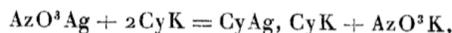


Figura 25. Determinación argentométrica de cianuro: trabajos de Duflos (39), Liebig (57) y Denigès (55).

El método es susceptible de una gran generalización: determinación de ácido cianhídrico en disolución acuosa, de cianuros alcalinos o cianuros descompuestos por álcali. Empleando una disolución valorada de cianuro de potasio es posible determinar sales de plata y todos los compuestos minerales u orgánicos susceptibles de formar combinaciones argénticas insolubles o de provocar la reducción a plata metálica. Denigès como es obvio se interesa en particular por las aplicaciones farmacéuticas y adapta su método a la determinación del ácido cianhídrico en el agua de Laurier-cerise, y al caso particular del cianuro de mercurio, permitiendo así la adopción de la cianoargentometría por el Codex desde la edición de 1908.

Su obras incluyen “Leçons d'Analyse Qualitative sur

les Metalloïdes et leurs Principaux Dérivés” y el “Précis de chimie analytique” (1898). Esta última tuvo un gran éxito, recibiendo sucesivas ediciones en 1902, 1907, 1913, 1920 y 1931, ésta última en colaboración con dos de sus discípulos Louis Chelle y André Labat. Denigès es oficial de la Legión de Honor. Ha sido honrado por la “Académie des Sciences” con el “Gran Prix Lacaze” para química. En 1897 recibió el Prix Buisine de la Academia de Medicina.

Los fulgurantes progresos del análisis instrumental han destronado los métodos propuestos por Denigès, y consideraciones ecotoxicológicas han desterrado del laboratorio químico su reactivo al sulfato de mercurio ácido. Sin embargo Denigès sigue siendo uno de esos personajes de los que la química y la farmacia pueden estar

legítimamente orgullosos. Mesnard (171) ha dicho:

“Denigés a droit à notre reconnaissance. Il appartient à l'histoire ; il a rejoint cette cohorte de savants et de sages qui ont inscrit la Chimie Analytique- et la Pharmacie. A une place de choix au livre d'or de la science. L'herbe de 'oubli n'estompera jamais sa mémoire.”

Wilhelm Böttger (1871-1949)

Böttger (180-186), Figura 26, es natural de Leisnig (Sajonia), hijo de un comerciante de telas. Comienza en 1887 su aprendizaje como farmacéutico en Chemnitz, para poder continuar los estudios a pesar de sus dificultades económicas. Posteriormente trabaja en Berlín y Charlottenburg, y en Chur, Le Locle y Nyon (Suiza). Regresa a Alemania en octubre de 1893, estudiando farmacia en la Universidad de Leipzig, aprobando en mayo de 1895 el examen de estado farmacéutico (Staatsexamen) con el certificado de “muy bueno”. Formaban parte del tribunal los profesores Rudolf Albert Martin Böhm (1844-1926), Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), Wilhelm Friedrich Philipp Pfeffer (1845-1920), Gustav Heinrich Wiedemann (1826-1899) y Johannes Wislicenus (1835-1902). Böttger muestra una gran consideración por la actividad práctica en la farmacia y considera el laboratorio de la farmacia como una base sólida para un posterior estudio científico exitoso.

Estudia química con Ostwald, en el Physikalisch-chemisches Institut de la Universidad de Leipzig, dedicándose posteriormente a la electroquímica. A instancias de Theodor Paul (1862-1928), asistente de Ostwald, elige como tema de su tesis “The electrometer as indicator in the titration of acids and bases” (1897), elección que configura sus investigaciones futuras. Tras un año como asistente en Göttingen con Otto Wallach (1847-1931), retorna al instituto de Ostwald y se habilita (1903) como “Privatdozent” en química física y analítica. Research Assistant (1904/05) en el “Massachusetts Institute of Technology”, Boston, USA, con Arthur Amos Noyes (1866-1936). Este año, prolijo en ideas científicas, conoce el sistema USA de educación. Sus impresiones sobre los colegas americanos (183) constituyen una excelente lectura. Profesor asociado en la Universidad de Leipzig (1910). “Honorar” profesor y jefe del departamento químico del Instituto de Química Física (1922), hasta su retiro, en 1937, en que es nombrado profesor emérito. A lo largo de su carrera recibe ofertas como las de Presidente de Química Analítica y Orgánica en la Escuela Técnica Alemana de Praga, o Jefe del Departamento de Química en la Oficina de Ensayos de Materiales de Berlin-Dahlen que rechaza para permanecer en Leipzig.

Tres años después de que Robert Behrend (1856-1926)

publicara en el Instituto de Ostwald la primera valoración potenciométrica (184) por precipitación, lleva a cabo (Figura 27) la primera valoración potenciométrica ácido-base. Böttger contribuyó al establecimiento del análisis potenciométrico y a su posterior desarrollo, así como a la electrogravimetría. Demuestra que la forma de las curvas de valoración guarda relación con las constantes de acidez (objeto de discusión científica en aquella época), y estudia la aplicabilidad de los colorantes a la determinación de los puntos finales en las valoraciones ácido-base, así como los errores de valoración. Introduce las disoluciones patrón FIXANAL colaborando con la casa comercial J.D. Riedel y E. De Häen AG, a partir de 1922. Introduce en la práctica los electrodos líquidos (cátodo) de mercurio.

En base a la experiencia acumulada en Göttingen y Leipzig publica en 1902 el primer libro de texto (185) en el que el análisis cualitativo se aborda enteramente sobre las bases de la teoría de Arrhenius, “Teoría del análisis cualitativo sobre la base de la doctrina de los iones”. El libro tiene siete ediciones y es traducido al ruso, italiano e inglés. Colabora en importantes empresas tales como Landolt-Börnstein; Lunge Berl; “Handwörterbuch der Naturwissenschaften”. Edita desde 1931 la valiosa serie “Die chemische Analyse”. Editor de la importante obra “Physikalische Methoden der analytischen Chemie”, en la que escribió en la sección de electroanálisis 1160 páginas, y 282 en la de análisis potenciométrico.

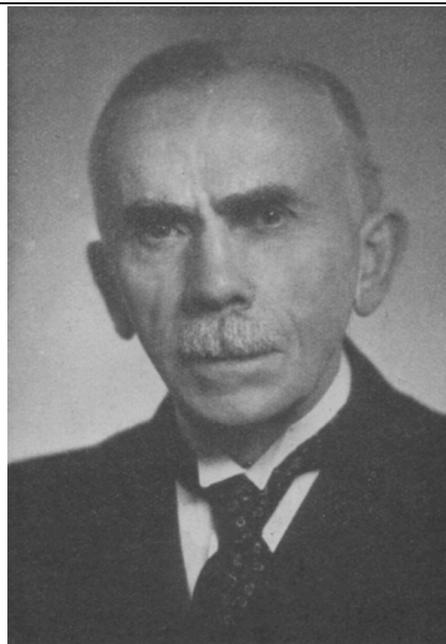


Figura 26. Wilhelm Böttger (1871-1949) (181).

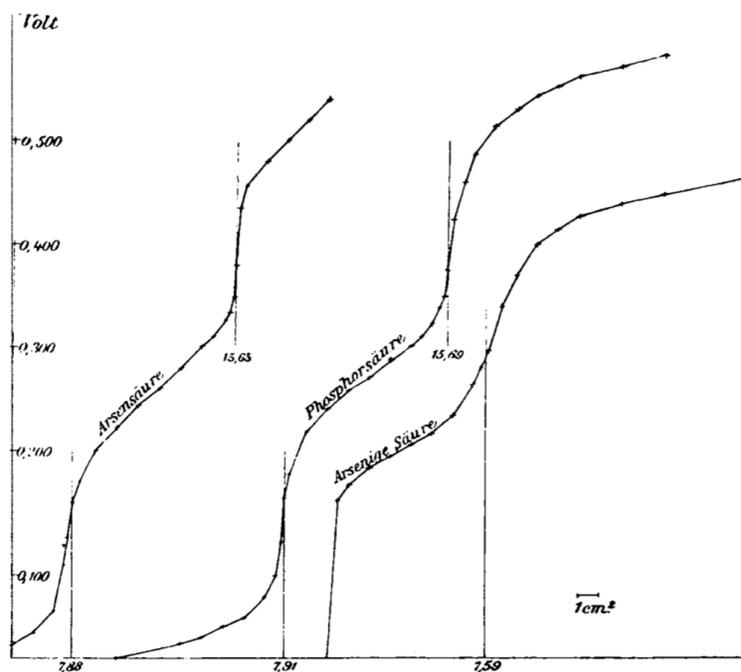


Figura 27. Curvas de valoración de los ácidos arsénico, fosfórico y arsenioso (60); primer uso por Böttger del electrodo de hidrógeno en la valoración de ácidos.

Procedente de la Escuela de Ostwald, otorga una gran importancia a la aplicación de métodos físicos, que ejercen una influencia decisiva en los fundamentos fisicoquímicos de la química analítica, que va más allá de las meras habilidades de laboratorio, entendiéndola como una disciplina científica. Recién incorporado al laboratorio de Ostwald, la lectura de su libro “Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytische Chemie”, marcó su devenir. A partir de entonces Böttger consagra su vida a la liberación de la química analítica del empirismo. Su septuagésimo cumpleaños lo celebra en el laboratorio científico de la Faberindustrie. La IUPAC lo elige miembro de la Comisión Internacional para nuevos reacciones analíticas y reactivos.

Hans Wilhelm Carl Friedenthal (1870-1942)

Friedenthal, fisiólogo, antropólogo y científico alemán, de ascendencia judía, nace en Scheitnig (Wroclaw), de padre banquero (Presidente de la junta del Banco Nacional en Berlín) y propietario de tierras en Goldschmieden (próximo a Breslau/ Wroclaw) (187-190). Estudia medicina en Kiel, Heidelberg, Múnich, Berlín y Bonn, doctorándose en 1894. Su nombre está asociado a los orígenes de la escala de pH - ideada por Soren Peter Lauritz Sørensen (1868-1939) en 1909- al encontrar en 1904 una forma sencilla de medir la concentración de iones hidrógeno (19-20), con la ayuda de indicadores coloreados. El interés de los fisiólogos y biólogos en la fuerza de los ácidos radica en que pequeños cambios de acidez juegan un papel determinante en los procesos vitales.

Friedenthal suministra pruebas del parentesco entre el hombre y el primate. Trabaja unos meses en la fisiología

de los órganos digestivos con Ivan Petróvich Pawlow (1849-1936) en San Petersburgo. Se casa en 1895 con Martha Anna Ludowika, persona de origen humilde, comprometida socialmente (ancianos y niños pobres en áreas rurales) con la ayuda de los activos de su marido. Se divorcia en 1924 y Martha se une en segundas nupcias con el sociólogo Alfred Vierkandt (1867-1953). A partir de 1902 Friedenthal enseña antropología en la Universidad de Berlín. En 1914 realiza un viaje de estudios con su hijo Richard a través de los Balcanes, Hungría, Rumania, Turquía y Grecia. Firma en 1914 como médico de la facultad de medicina de la Universidad de Berlín, la "Declaración de los profesores del Reich alemán". En 1916 revende por razones financieras su casa en Nikolassee (donde tenía un laboratorio privado), al haber gastado la mayor parte de su fortuna en bonos de guerra carentes de valor.

Director del Departamento de Biología Experimental (1919) y Biología Sexual (1920) del Instituto de Ciencias Sexuales de Magnus Hirschfeld (1868-1935). Profesor Honorario de la Universidad de Berlín (1924). Funda el Instituto de Humanidades. Dada la asimilación de sus antepasados (su familia se había hecho bautizar en 1832) y los méritos propios acreditados no abandona Alemania después de 1933, pensando estar seguro. El 15 de agosto de 1942, Friedenthal se suicidó en su apartamento en Mommsenstraße, en vista de su inminente deportación. Fue enterrado en el cementerio protestante de la Santa Cruz en Berlín en un entierro en urna el 7 de septiembre de 1942.

Pál Szily (1878-1945)

Szily (189-190), Figura 28, natural de Budapest,

estudia medicina y pasa a ser asistente en el Instituto de Fisiología, donde lleva a cabo investigaciones fundamentales sobre la determinación colorimétrica de la concentración de iones hidrógeno. En 1903 publica la aplicación de los indicadores en la determinación de la reacción de fluidos animales. Dado que cada indicador cambia de color a una concentración de iones hidrógeno específica, tiene la idea de utilizar indicadores para determinar la concentración de los iones hidrógeno del suero. Establece con la ayuda de varios indicadores una escala para la estimación de la acidez. Empleando siete indicadores diferentes lleva a cabo una determinación aproximada de la acidez del suero humano. En el curso de estas investigaciones también determina la resistencia del suero sanguíneo a los efectos de los ácidos y de las bases (la capacidad reguladora).

En 1903 expone sus resultados ante la Sociedad de Fisiología de Berlín y Friedenthal hace las gestiones necesarias para que Szily continúe sus investigaciones allí. Friedenthal comienza investigaciones en el mismo área y perfecciona el método de Szily usando un elevado número de indicadores y empleando disoluciones reguladoras estándar de concentración de iones hidrógeno precisamente conocida. En 1904 Szily sugiere la preparación de disoluciones de concentraciones de iones hidrógeno conocidas por mezcla de fosfatos primarios y secundarios en diferentes proporciones, descubriendo las disoluciones reguladoras artificiales. Eduard Salm, uno de los estudiantes de Friedenthal publica varios trabajos (191-194) en este campo. Investiga por ejemplo el cambio de color de unos 45 indicadores y da indicaciones precisas para la determinación colorimétrica de la concentración de iones hidrógeno. Uno de estos trabajos (1907) contiene la definición y el primer cálculo del punto de equivalencia de la valoración de ácidos y bases débiles.



Figura 28. Pál Szily (1878-1945) (189).

Las investigaciones en esta área fueron desarrolladas por el danés Sørensen que introduce en 1909 el concepto de pH, en sus “Estudios Enzimáticos II”, cuando trabajaba en los laboratorios de la fundación Carlsberg, de los que era Jefe del Departamento de Química. Sorensen había sustituido a Johan Gustav Christoffer Thorsager Kjeldahl

(1849-1900), en la dirección. En 1904, Szily trabaja en la clínica de cirugía de la Universidad de Budapest. En 1909 es director del laboratorio serológico y bacteriológico del hospital judío de Budapest. Investiga los efectos terapéuticos del Salvarsan y comunica sus logros a Paul Ehrlich (1854-1915) que sigue con interés los resultados de la introducción de la droga en Hungría.

Tras la guerra publica estudios sobre terapia de proteínas, pero su actividad científica se extingue poco a poco debido a las exigencias de la práctica privada de la medicina en Budapest. En 1928 marcha como urólogo del Servicio Nacional de Salud a una pequeña ciudad Moronmagyaróvár. Tras la asunción del poder por los alemanes en Hungría, Szily, diabético, es trasladado al campo de concentración de Cyör, escapando los últimos días de la guerra de ser deportado a Alemania, gracias a sus conexiones profesionales. Muere poco tiempo después al carecer de la necesaria medicación.

4. COMENTARIOS FINALES

Como hemos indicado en un trabajo previo (195), la enseñanza de la química en el pasado ha estado estrechamente asociada a los estudios de Medicina. De ahí que médicos y farmacéuticos, especialmente estos últimos hayan realizado importantes contribuciones (1-20) en un campo de tanta relevancia práctica como es el del análisis volumétrico. Determinaciones como la materia orgánica del agua, de la dureza del agua con disolución de jabón, la de hierro con dicromato, o la argentométrica de cianuro, han sido puestas a punto por autores farmacéuticos. Destaca también como tema de estudio el análisis de las aguas minerales, en el que los autores farmacéuticos españoles, e.g. Antonio Casares (196), han estado tan implicados. Las aguas minerales siguen siendo hoy día objeto de especial atención (197-198) como se advierte en estos Anales.

5. REFERENCIAS

1. Saez-Plaza P, Asuero AG. La barrilla y la sosa sintética (1ª Parte). Mem R Acad Sev Sci 2016; 19: 128-49.
2. Saez-Plaza P, Martín J, Asuero AG. La sosa sintética (2ª Parte). Mem R Acad Sev Sci 2016; 19: 150-70.
3. Saez-Plaza P, Martín J, Díaz-Montaña EJ, Asuero AG. The contribution of Francis Home (1720-1813) and William Lewis (1708-1781), pharmaceutical authors, to the alkalis and bleaching. Ann R Acad Nac Farm 2017; 83(4): 403-20.
4. Saez-Plaza P, Martín J, Asuero AG. El descubrimiento de los halógenos ¿química o farmacia? (1ª Parte), Mem R Acad Sev Cien 2017; 20: 181-203.
5. Saez-Plaza P, Martín J, Asuero AG. El descubrimiento de los halógenos ¿química o farmacia? (2ª Parte): yodo, Mem R Acad Sev Cien 2017; 20: 205-40.
6. Saez-Plaza P, Martín J, Asuero AG. El descubrimiento de los halógenos ¿química o farmacia? (3ª Parte): bromo, triadas y flúor, Mem R Acad Sev Cien 2017; 20: 241-81.
7. Martín J, Saez-Plaza P, Asuero AG. François-Antoine-

- Henry Descroizilles (1781-1825), démonstrateur royal de chimie, apothecary, inventor and industrial chemist. The father of titrimetric analysis. Part I. *Ann R Acad Nac Farm* 2018; 84(2): 185-203.
8. Martín J, Saez-Plaza P, Asuero AG. François-Antoine-Henry Descroizilles (1781-1825), démonstrateur royal de chimie, apothecary, inventor and industrial chemist. The father of titrimetric analysis. Part II *An Real Acad Nac Farm* 2018; 84(3): 255-75.
 9. Saez-Plaza P, Asuero AG, Martín J. From the early history of iodometric methods: from its inception to Robert Bunsen. *An Real Acad Nac Farm* 2018; 84(3): 276-88.
 10. Saez-Plaza P, Asuero AG, Martín J. From the early history of iodometric methods: from Robert Bunsen to Karoly Tham, *An Real Acad Nac Farm* 2018; 84(4) 337-45.
 11. Saez-Plaza P, Martín J, Asuero AG. The Hungarian contribution to iodometric methods, Karoly Than and Winkler Lajos, the determination of dissolved oxygen and the yodo index. *An Real Acad Nac Farm* 2017; 83(3): 332-42.
 12. Saez-Plaza P, Asuero AG, Martín J. An annotation on the Kjeldahl method, *An Real Acad Nac Farm* 2019; 85(1): xxx-xxx.
 13. Saez-Plaza P, Martín J, Asuero AG. Dichromate oxidation of ethanol and phenol bromination: a tale of two reactions. *An Real Acad Nac Farm* 2017; 83(3): 313-20.
 14. Saez-Plaza P, Asuero AG, Martín J. First texts of volumetric analysis, *An Real Acad Nac Farm* 2018; 84(3): 247-54.
 15. Saez-Plaza P. De los Alcalis del Comercio a los Métodos Iodométricos: Contribuciones Farmacéuticas al Análisis Volumétrico, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2016.
 16. Rancke Madsen E. The Development of Titrimetric Analysis Hill 1806. Copenhagen: Gad 1958.
 17. Labrude P. Les pharmaciens et l'histoire de la titrimétrie: Phillippe Jaussaud, *Histoire de la Titrimétrie, les Actualités Pharmaceutiques*, septembre 1995 (n° 334) à janvier 1996 (n° 338). *Rev Hist Pharm* 1996; 84(309): 207-8.
 18. Poggiale A-B. *Traité d'Analyse Chimique par la Méthode des Volumes*. Paris: J B Bailliere et Fils 1858.
 19. Szabadváry F. *History of Analytical Chemistry*. Yverdon, Switzerland: Gordon and Breach 1992.
 20. Laitinen HA, Ewing GW. *A History of Analytical Chemistry*. Washington DC: American Chemical Society 1997.
 21. *Catalogue of Scientific Papers (1800-1863)*, Vol III, Royal Society of London. London: Cambridge University Press 1869.
 22. Newmann C. *Lectiones chymicae von Salibus Alkalino-Fixis und von Camphora*. Berlin 1727: p. 77.
 23. Wiegleb J Ch. *Handbuch der allgemeinen und angewandten Chemie*. Berlin: Settin 1781; 1: 549.
 24. Fordice. On the cause of the additional weight which metals acquire by being calcined. *Phil Transact* 1792; 82: 374-82.
 25. Meyer JCF. Beytrag zu den Versuchen mit der blauen Farbe der Viole. *Crells neuesten Entdeck* 1783; 10: 67.
 26. Lowitz T. Ueber das Verfahren, den Essig bis zum höchsten Grade zu concentriren und in Krystallgestaldarzustellen. *Crell Ann* 1790; 1: 206-18.
 27. Gaultier de Claubry H. De la détermination dans les eaux naturelles ou minérales, des proportions des acides carbonique ou sulfhydrique libres ou combines aux bases. *J Pharm Chim* 1861; 43: 167-73.
 28. Forchhammer JG. On a new method of ascertain the quantity of organic matter in water. *Brit Assoc Rep* 1849; pt 2: 37-8; *Chem Gaz* 1849; 7: 417-8; *L'Institut* 1849; 17(830): 383.
 29. Bussy AB. Nouvelles observations sur les deux variétés d'acides arsénieux (Commissionnaires MM Chevreul, Dumas, Pelouze). *Compt rend* 1847; 24: 774-6; *J Pharm Chim* 1847; 12: 321-35.
 30. Henry O. De l'application au tannin pour comme moyen alcalimétrique. *J Pharm* 1834; 20 (8): 429-37; *J Prack Chem* 1834; 3:1-6; *Lieb Ann* 1835; 13: 96-104.
 31. Henry O. Nouvelles expériences pour l'essai des potasses du commerce et appareil dit potassiometre proposé pour l'effectuer. *J Pharm Chim* 1845; 7: 214-22.
 32. Henry O. Nouveau procédé de dosage de l'or para la voie humide et essais qui s'y rattachent. *J Pharm Chim* 1847; 11: 5-10.
 33. Henry O. Emploi de l'hypermanganate de potasse pour la recherche de l'iode et du brôme existant dans les eaux minérales à l'état de combinaisons salines. *J Pharm Chim* 1855; 27: 423-6.
 34. Morin. Mémoire sur le chlorure de chaux (lu à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève). *Ann Chim Phys* 1828; 37: 139-60.
 35. A New Process for Purifying the Waters supplied to the metropolis by the existing water companies, Richard and John E. London: Taylor 1841.
 36. Clark. On the examination of water for towns, for its harness, and for the incrustation it deposits on boiling. *Chem Gaz* 1847; 5: 100-6.
 37. Boutron, Boudet, De l'hydrotimétrie ou nouvelle méthode d'analyse des eaux de sources et de rivières (Commissaires MM Thenard, Dumas, Pelouze). *Comp Rend* 1855; 40: 679-83.
 38. Boutron, Boudet F. Hydrotimétrie. Nouvelle méthode pour déterminer les proportions des matières en dissolution dans les eaux de sources et de rivières. Paris: Victor Masson 1860; 1862 (Troisième Ed.); 1866 (Quatrième Ed.).
 39. Duflos. Prüfung der Blausäure und der blausäurehaltigen Wasser. *Lieb Ann* 1837; 24(3): 310-2.
 40. Pelouze J. Mémoire sur un nouveau mode de dosage du

- cuire. *Ann Chim Phys* 1846; 16: 426-35.
41. Pelouze J. Second mémoire sur le dosage du cuivre(I). *Ann Chim Phys* 1846; 17: 393-421.
 42. Margueritte F. Mémoire sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide. *Ann Chim Phys* 1846; 18: 244-55.
 43. Pelouze J. Sur un nouveau mode de dosage des nitrates, et particulièrement du salpêtre. *Ann Chim Phys* 1847; 20: 129-43.
 44. Penny. On a new method for the determination of iron in clay-band and black-band ironstone. *Chem Gaz* 1850; 8: 330-7.
 45. Penny. On the valuation and composition of protochloride of tin. *Quart J Chem Soc* 1852; 4: 239-51.
 46. Penny. Note on the valuation of protochloride of tin. *Quart J Chem Soc* 1855; 7: 50-1.
 47. Penny. On the valuation of indigo. *Quart J Chem Soc* 1853; 5: 297-303.
 48. Fordos J, Gelis A. Note sur la chlorimétrie et sur la transformation spontanée des hypochlorites en chlorites. *J Pharm Chim* 1855; 28: 370-4; On chlorometry, and on the spontaneous transformation of hypochlorites into chlorites. *The Chemist* 1855; 25: 147-9.
 49. Fordos J, Gelis A. Observations critiques sur l'emploi du permanganate de potasse dans l'analyse des composés de soufre. *J Pharm Chim* 1859; 36: 113-21.
 50. Dupré A, Dupré F. Volumetrische Bestimmung der Jodverbindungen bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen. *Lieb Ann* 1855, 94(3): 365-73.
 51. Dupré A, Dupré F. On the volumetric determination of iodides in the presence of metallic chlorides and bromides. *Chem Gaz* 1855; 13: 376-8.
 52. Mohr F. *Lehrbuch der Chemisch-analytischen Titrimethode*. Braunschweig: Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn 1870: Bestimmung des Jods durch Oxydation, pp. 261-4.
 53. Mohr F. *Traité d'Analyse Chimique par la Méthode des Liqueurs Titrées*, Classen A (Ed.), Troisième ed. Française, Gautier L (Trad), sixième ed. Allemande. Paris: Librairie F. Savy 1886: Dosage de l'iode par oxydation, pp. 279-82.
 54. Beckurts H. *Die Methoden der Massanalyse*, Druck und Verlag von Friedr. Braunschweig: Vieweg & Sohn Akt.-Ges 1931: Methode von A. und F. Dupré, pp. 655-7.
 55. Deniges G. Méthode générale pour le dosage volumétrique de l'argent sous une forme quelconque. *Comp rend* 1893; 117: 1078-81.
 56. Denigès G. Sur une nouvelle méthode cyanimérique et sur les applications qui en dérivent. Première Partie: Principe de la méthode et applications directes. *Ann Chim Phys* 1895; 6: 381-99; Deuxième Partie: Applications indirectes; 309-428.
 57. Liebig vJ. Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehaltes der medicinischen Blausäure, des Bittermandel-und Kirschchlorbeerwassers. *Ann Chem* 1851; 77: 102-7.
 58. Burgot J-L. *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. New York: Springer 2012: Appendix F. A study of Liebig-Denigès titration curve, pp. 753-61.
 59. Friedenthal HW. Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren. *Z. Elektrochem* 1904; 10: 113-9.
 60. Böttger W. Die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen. *Z phys chem* 1897; 24: 253-301.
 61. Szily P. Indikátorak alkalmazásáéllati folyadékok vegyhatásának meghatározására. *Orvosi Hetilap* 190; 45: 509-518.
 62. Kerstein G. Wiegler, Johan Christian, *En Dictionary of Scientific Biography*, Vol XIV, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1976; pp. 332-3.
 63. Hufbauer K. Neumann, Caspar. *En Dictionary of Scientific Biography*, Vol X, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1974; pp. 25-2
 64. <http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/image?anmpx22x2449>
 65. Hufbauer K. *The Formation of the German Chemical Community (1720-1795)*. Berkeley: University of California Press 1982.
 66. https://de.wikipedia.org/wiki/Johann_Christian_Wiegler
 67. Coley NG. George Fordyce M.D., F.R.S. (1736-1802) Physician-chemist and eccentric. *Notes R Royal Soc Lond* 2001; 55(3): 395-409.
 68. Pierson S. Meyer, Johann Friedrich, *En Dictionary of Scientific Biography*, Vol IX, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1974; pp. 346-7.
 69. https://de.wikipedia.org/wiki/Johann_Carl_Friedrich_Meyer
 70. https://de.wikipedia.org/wiki/Johann_Tobias_Lowitz
 71. https://www.fuerthwiki.de/wiki/index.php/Tobias_Lowitz
 72. Figurovski N. Lovits (Lowitz), Johan Tobias, *En Dictionary of Scientific Biography*. Vol VIII, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1973; pp. 519-20.
 73. Staum MS. Marggraff, Andreas Sigismund, *En Dictionary of Scientific Biography*. Vol IX, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1974; pp. 104-7.
 74. Marggraff AS. *Opuscles Chimiques*. Paris 1762.
 75. Berman A. Gaultier de Claubry, Henri-François, *En Dictionary of Scientific Biography*, Vol V, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1972; pp. 297-8.
 76. Goldberg ED. Forchhammer, Johan Georg. *En Dictionary of Scientific Biography*, Vol V, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1972; pp. 71-2.
 77. https://en.wikipedia.org/wiki/Johan_Georg_Forchhammer
 78. Fresenius R. *A System Instruction of Quantitative Chemical Analysis*. Johnson SW (Ed.). New York: Wiley 1871: p. 486.

79. Fresenius R. Anleitung zur Quantitativen Chemischen Analyse. Braunschweig: Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn 1862; p. 665.
80. Riche A. Bussy, Notice biographique. J Pharm Chim 1882; 5: 01-324.
81. Planchon. Allocution 1882; 5: 556-9.
82. Centenaire de L'École Supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris 1803-1903, Volume Commémoratif. Paris: A. Joanin et Cie, Éditeurs.
83. Bussy A. Funérailles de M. Bouillon-Lagrange. Discours. Université de France, Académie de Paris, École de Pharmacie: pp 8.
84. Bussy A. Sur Joseph-Louis Proust, Membre de l'Institut et de la Légion d'Honneur, Pharmacien, Membre de l'Académie royale de Médecine. J Pharm 1826, 12; 379-87.
85. Bussy A. Eloge de Pierre Robiquet. J Pharm 1841; 220-42.
86. Bussy A. Boutron-Charlard, Traité de moyens de reconnaître les falsification des drogues simples et composés et d'en constater le degré de pureté. Paris: Thornine 1829: p. 507.
87. Faure AP. De la sophistication des substances médicamenteuses et des moyens de la reconnaître. Paris: Chez de Colas 1812.
88. Bussy A. Boutron-Charlard. Tratado de los medios de averiguar las falsificaciones de las drogas simples u compuestos y de componer su grado de pureza, José Luis Casaseca (Trad.). Madrid: Imprenta de V Larrez 1835.
89. Misas Jimenez RE. Un químico español del reinado de Fernando VII: José Luis Casaseca y Silvan, LLULL 1996; 19: 131-60.
90. Roldan Guerrero R, Casaseca JL. En Diccionario Biográfico y Bibliográfico de Autores Farmacéuticos Españoles, Tomo I, Edición Facsímil. Madrid: RANF 2003: pp. 624-5.
91. Wisniak J. Antoine Alexandre Brutus Bussy. CENIC 2012; 43: 1-19.
92. <http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/image?anno0184>
93. Lafont O. Dictionnaire d'Histoire de la Pharmacie. Des origines à la fin du XIXe siècle, 2nd ed. Paris: Pharmathemes 2007: Bussy (Antoine), p. 84.
94. https://en.wikipedia.org/wiki/Étienne_Ossian_Henry
95. Henry O. Henry, O. fils Traité pratique d'analyse chimique des eaux minérales potables et économiques avec leurs principales applications a l'hygiène et a l'industrie. Paris: Gelmer Baillière 1858.
96. Henry N-E, Henry, E-O. Tratado Práctico de Analisis Quimica de las Aguas Minerales Potables y Económicas. Imprenta de Manuel Álvarez 1858.
97. Roldan Guerrero R. Diccionario Biográfico y Bibliográfico de Autores Farmacéuticos Españoles, Tomo IV. Caracas: IMPHOE 1976: Ruiz y Gómez, Ramón, pp. 386-90.
98. Gualberto Talegon J. Biografía del Licenciado en Farmacia D. Ramón Ruiz y Gómez escrita en virtud del acuerdo del Colegio de Farmacéuticos de Madrid y leida el 21 de agosto de 1868 en la sesión pública del aniversario 131 de su Institución oficial, Imprenta de J.M. Madrid: Ducazal 1868.
99. Henry, padre e hijo. Manuel de la Analisis Quimica de las Aguas Minerales Medicinales y de las destinadas a la Economía Doméstica, Diez Moreno M (Trad.). Madrid: Imprenta de Verges 1829.
100. Morin, Antoine; <http://www.hls-dhs-dss.ch/textes/f/F43671.php?topdf=1>
101. Dolivo A. Pharmaciens-botanistes à Genève et dans la canton de Vaud aux XIX^e et XX^e siècle. Bull Soc Vandoise Sci Nat 2000-2001; 87(3): 211-27.
102. Recueil authentique des Lois et Actes du Gouvernement de la République et Canton de Genève, Imprimerie de Jules-G^{me} Fick. Genève, 1845; 31: 22-3, 28.
103. Mémoires et Documents publiés par la Société d'histoire et D'archéologie de Genève, 1879-1888; 146-147 (Juin 1879), publ. 1888.
104. Dillemann G. Les médailles récompenses des étudiants en pharmacie lauréats au concours des prix. 2e partie : les prix de l'École de Pharmacia de Paris (1804-1841). Rev Hist Pharm 1985; 73(265): 168-82.
105. Scott EL. Clark, Thomas. En Dictionary of Scientific Biography, Vol III, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1971: pp. 289-90.
106. Thomas Clark. En Proceedings at the Meeting of the Chemical Society, Anniversary Meeting, March 30th, 1868. J Chem Soc 1868; 21: viii-xvi.
107. Bain A. Biographical Memoir of Dr. Thomas Clark, Transactions of the Aberdeen Philosophical Society, Vol 1, including resume of the work of the society from 1840 to 1884. Aberdeen 1888: pp. 101-15.
108. Chalmers R. "Hot-Blast" Clark: Thomas Clark, Professor of Chemistry, Marischal College, 1833-1860. Anal Proc 1980; 17: 463-6.
109. Green JHS. Thomas Clark (1801-1867) a biographical study. Ann Sci 1957; 13(3): 164-79.
110. Portrait sérieux d'Antoine-François Boutron-Charlard (1796-1870), pharmacien et membre du Conseil de Salubrité; <http://parismuseescollections.paris.fr/fr/musee-carnavalet/oeuvres/portrait-serieux-d-antoine-francois-boutron-charlard-1796-1870-pharmacien>
111. Wisniak J. Antoine-François Boutron-Charlard. CENIC 2016; 47(1): 58-67.
112. Planchon. M Boutron. J Pharm Chim 1879; 30: 516-21.
113. Planchon. Boutron-Charlard, Eloge académique. L'Union Pharmaceuquique 1879; Supp N° 12 Décembre: 177-80.
114. Boutron, Boudet F. Recherches sur les eaux potables. J Chim Pharm 1854; 25: 401-15 ; 1854; 26: 16-24; 104-16.
115. Boutron, Boudet. Observations sur les eaux potables.

- Bull l'Acad Imp Méd 1853-1854; 19: 607-24.
116. Patissier Ph, Boutron-Charlard AF. Manuel des Eaux Minérales Naturelles, 2nd ed. Paris: Louis Colas, Libraire 1837.
 117. Buswell AM. Boutron Boudet soap solution. J Am Wat Works Assos 1922; 9(6): 892-6.
 118. Académie des Sciences, Prix Décernés, Prix relatifs aux arts insalubres. J Savants 1856: p. 121.
 119. Ionescu LG, Schufle JA. Jose Luis Casaseca, founder of the Cuban Institute of Chemical Research. J Chem Educ 1978; 55(9): 583.
 120. Fotografia de Boudet, Felix Henri (1806-1878); <http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/image?anmpx07x0055>
 121. Boudet E. Félix-Henri Boudet, 1806-1878. Le Mans, 7 décembre 1879, Typ Ed. Monnoyer: Le Mans.
 122. Boudet F. Discussion sur les Eaux Potables. Discours prononcé dans la séance du 17 février 1863, Académie impériale de Médecine. Paris: J-B Baillièrre et Fils 1863.
 123. Riche A. Éloge de M. Felix Boudet, membre de l'académie de Médecine, secrétaire de la Société'. L'Union Pharmaceutique Mai 1879: 129-34.
 124. Henri Sainte-Claire Deville, Riche, Mehu, Marjolin. Discours prononcés le 8 avril 1878 sur la tombe de M. Félix Boudet. Paris: Imprimerie Arnous de Rivière 1878; J Pharm Chim 1878; 27: 395-401.
 125. Boudet. Pétition et Mémoire présentes a M Le Ministre de L'Intérieur par les élevés en pharmacie de Paris pour obtenir la Réorganisation de leur École, F. Savy. Paris: Lote: Bibliothèque de Pharmacie 25644 1840.
 126. Casares López R. Tratado de Bromatología, Universidad Complutense, Facultad de Farmacia, Departamento de Bromatología, Toxicología y Análisis Químico Aplicado, 1978.
 127. Wikipedia, Dureté de l'eau; https://fr.wikipedia.org/wiki/Dureté_de_l%27eau
 128. Wikipedia, Adolphe Ferdinand Duflos; https://en.wikipedia.org/wiki/Adolph_Ferdinand_Duflos
 129. Duflos, Adolphe Ferdinand; https://www.zobodat.at/biografien/Dufour_Jean-Marie-Lexikon_Naturwissenschaften_7_Lieferung-27.pdf
 130. Professor Adolf Ferdinand Duflos. Am J Pharm 1889; 61; 592.
 131. Berman A. Pelouze, Théophile-Jules. En Dictionary of Scientific Biography, Vol X, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1974: p. 499.
 132. Wisniak J. Théophile-Jules Pelouze, glass, wine and explosives. CENIC 2002; 22(2): 87-94.
 133. https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Theophile_Jules_Pelouze.jpg
 134. Brock WH. Penny, Frederick. En Dictionary of Scientific Biography, Vol X. New York: Charles Scribner's Sons 1974: pp. 510-1.
 135. Irving H. The centenary of Penny's process: a landmark in the history of analytical chemistry. Sci Progr 195; 39(153): 63-6.
 136. https://en.wikipedia.org/wiki/Frederick_Penney
 137. Adams JA. Biographical Sketch of the late Professor Penny. Glasg Med J 1870; 2: 258-70.
 138. Stas JS. Atomgewichtsbestimmungen. V. Atomgewichte der Elemente. Z Anal Chem 1868; 7: 160-71.
 139. Obituary notice of Penny, Frederick. J Chem Soc 1870: 301-6.
 140. Roscoe HE. Dr. Penny, FRSE. Nature 1869-1870; 1: 138.
 141. Presidential address. Dr. Frederick Penny, Proc Phil Soc Glasg 1870-1871; 7: 364-71.
 142. Burnst DT. Romance, murder and mystery: Frederick Penny and the murders by poisoning in Glasgow, Historical Group Newsletter and Summary of Papers. Winter 2016; 69: 1-3.
 143. ANON. The latest Professor Penny. The Lancet 1869; 2: 750.
 144. Butt J. Yames Young, Scottish Industrialist and philanthropist. PhD Thesis, The University of Gasglow, Department of Economic History, December 1963.
 145. Anderson's University Election of Professor of Chemistry. Pharm J Trans 1870-1871; 1(third series): 258.
 146. James FAFL (Ed). The Correspondence of Michael Faraday: 1841-1848; Vol 3, Letters 1334-2145. London: The Institution of Engineering and Technology 1996; 2013: 161.
 147. <https://www.revolvy.com/page/Frederick-Penney>
 148. Penny F. On the application of the conversion of chlorates and nitrates into chlorides and of chlorides into nitrates, to the determination of several equivalent numbers (communicated by Hennell). Phil Trans Roy Soc London 1839; Part I: 13-24.
 149. Adams J. Biographical Sketch of the late Frederick Penny, Ph.D., F.R.S.E., Professor of Chemistry. Anderson's University, Glasgow 1870: private circulation, pp. 39.
 150. Burns DT. Analytical Chemistry: Scottish dimensions, 1580-1880. Anal Proc 1990; 27: 202-8.
 151. Butt J, James Young, Scottish Industrialist and Philanthropist. Ph D Thesis, The University of Glasgow, Department of Economic History 1963.
 152. Berman A. Fordos, Mathurin-Joseph. En Dictionary of Scientific Biography, Vol V, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1972: pp. 72-3.
 153. <https://www.geni.com/people/August-Dupré-FRS/6000000002626094945>
 154. Chirnside RC, Hamence JH. The Practising Chemists. A History of the Society for Analytical Chemistry

- 1874-1974. London: The Society for Analytical Chemistry 1974: pp. 19-20.
155. Peden JD. PAs of the past. *Proc Anal Div Chem Soc* 1977; 14(7): 168-71.
156. Hake HW. August Dupré Born Sept 6th, 1835; Died July 15th, 1907. *J Chem Soc* 2269-2275.
157. Blaedel WJ, Bogulaski RC. Chemical amplification in analysis: a review. *Anal Chem* 1978; 50(8): 1026-32.
158. Burns DT, Townshend A. Amplification reactions; origins and definitions – progress and present status. *Talanta* 1992; 39(7): 715-35.
159. Belcher R. Amplification reactions. *Talanta* 1968, 15(4): 357-67.
160. Belcher R. Amplification reactions. *Talanta* 1977; 24(8): 533-4.
161. Dupre. Some observations on the permanganate test in water analysis. *Analyst* 1885; 10: 118-22.
162. Miller WA. Discourse on the analysis of potable waters. *Proc Meeting Chem Soc* 1865; 18: 342-59.
163. Miller WA, Observations on some points on the analysis of potable waters. *J Chem Soc London* 1865; 18:117-32.
164. Meymott Tidy C. The processes for determining the organic purity of potable waters. *J Chem Soc Trans* 1879; 35: 46-104.
165. Frankland E, Armstrong HE. XI. On the analysis of potable waters. *J Chem Soc London* 1868; 21: 77-108.
166. Fox CB. Sanitary Examinations of Water, Air and Food, A Vade Mecum for the Medical Officer of Health. 2nd ed. Philadelphia: P. Blakiston, Son & Co 1887: pp. 26-7.
167. Jaszczak E, Polkowska Z, Narkowicz S, Namiésnik J. Cyanides in the environment – analysis- problems and challenges. *Environ Sci Pollut Res* 2017; 24(19): 15929-48.
168. Devaux G. Grands pharmaciens: Georges Denigès (1859-1951). Quelques aspects de son œuvre en chimie analytique. *Rev Hist Pharm* 2002; 90(336): 717-27.
169. Delaby R. Notice nécrologique sur le professeur George Denigès. *Bull Acad Natl Med* 1951; 135 (15-16): 266-9.
170. Devaux G. Pharmaciens aquitains célèbres. *Bull Soc Pharm Bordeaux* 2004; 143: 87-96.
171. Mesnard P. Ce que la chimie analytique doit à Georges Denigès (1859-1951). *Chim Anal* 1961; 43(8): 353-9.
172. Martín J, Asuero AG, Saez-Plaza P. Química (Analítica) y Farmacia en los orígenes de las academias y sociedades científicas: Francia, Inglaterra y Hungría como ejemplos. *Mem R Acad Sev Cien* 2018; 21: xxx-xxx.
173. Oesper RE. George Deniges. *J Chem Educ* 1951; 28(4): 194.
174. Cazaux P, Laubié H. George Deniges, promoteur de la microanalysis (1859-1951). En *Industries Agricoles et Alimentaires*. Paris 1960: pp. 269-72.
175. Casauc-Bussière M. George Denigès (1859-1951), Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux. Essai biographique. Thèse Méd Bordeaux 1981.
176. Denigès G. Précis de Chimie Analytique. Editions Médicale Norbert Maloine 1930.
177. Devaux G. Pharmaciens éponymes des rues de l'agglomération bordelaise. *Rev Hist Pharm* 1983; 71(259): 299-304.
178. Michalowski T, Asuero AG, Ponikvar-Svet M, Toporek M, Pietrzyk A, Rymanowski M. Liebig-Denigès method of cyanide determination: a comparative study of two approaches. *J Sol Chem* 2012; 41(7): 1223-39.
179. Pohlandt C, Jones EA, Lee AF. A critical evaluation of methods applicable to the determination of cyanides. *J South Afr Inst Minn Metall* 1983; 11-9.
180. Oesper R. Wilhelm Böttger. *J Chem Educ* 1941; 18 (1): 24.
181. Prodinger W. Wilhelm Böttger. *Microchemie* 1950; 35 (1): 5-19.
182. Burns DT, Müller RK, Salzer R, Werner G. Important figures of Analytical Chemistry from Germany in brief. From the Middle Age to the Twentieth Century. Heidelberg: Springer: 2014: pp. 99-100.
183. Böttger W. Amerikanisches Hochschulwesen: Eindrücke und Betrachtungen. Leipzig: W. Engelmann 1906.
184. Behrend R. Elektrometrische Analyse. *Z Physic Chem* 1893; 11: 466-91.
185. Böttger W. Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre. Leipzig: W. Engelmann 1902.
186. Bard AJ, Inzelt G, Scholz F (eds.). *Electrochemical Dictionary*, 2nd ed. Heidelberg: Springer 2012.
187. https://de.wikipedia.org/wiki/Hans_Wilhelm_Carl_Friedenthal
188. Szabadvary F, Szily Pál. En *Dictionary of Scientific Biography*, Vol XIII, Gillispie CC (Ed.). New York: Charles Scribner's Sons 1976: pp. 228-9.
189. <http://mek.oszk.hu/02000/02060/html/szily.htm>
190. Szabadvary F. Szily Pál (1878-1945), Élete és mű Ködése, Orvostörténeti Közl: pp. 129-130; <http://orvostortenelem.hu/tankonyvek/tk-05/Green/author.php?name=Szabadváry%20Ferenc&begin=s>
191. Salm E. Die Bestimmung des *H*-Gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indikatoren. *Z Elektrochem* 1904; 10(8): 113-9.
192. Salm E. Kolorimetrische Affinitätsmessungen. *Z Elektrochem* 1906; 12(6): 99-101.
193. Salm E. Studie über Indikatoren. *Z Physik Chem* 1907; 57U: 471-501.
194. Salm E. Messungen der Affinitätsgrößen organischer Säuren mit Hilfe von Indikatoren. *Z Physik Chem* 1908; 63U: 83-108.
195. Martin J, Sáez-Plaza P, Asuero AG, Theophilus

Redwood, hero of the British pharmacy, first President of "The Society of Public Analysts": Part II. *An Real Acad Nac Farm*, enviado a publicación.

196. Suay-Matallana I. Between chemistry, medicine and leisure: Antonio Casares and the study of mineral waters and Spanish spas in the nineteenth century. *Ann Sci* 2016; 73(3): 289-302.
197. Balneario Villavieja. Estudio de la Comisión de aguas minerales y minero medicinales. *An Real Acad Nac Farm* 2016, 82(5).
198. Balneario Villa de Olmedo. Estudio de la Comisión de aguas minerales y minero medicinales. *An Real Acad Nac Farm* 2015, 81 (5).