

# Dosage des cations alcalino-terreux dans les échantillons végétaux

## APPLICATIONS AU BANANIER

par

J. DUMAS

*Ce problème capital dans les recherches agronomiques qu'est la nutrition des végétaux cultivés trouve en majeure partie sa solution dans le contrôle chimique des essais et des cultures : c'est dire l'importance des déterminations effectuées au laboratoire.*

*Le grand nombre des échantillons à analyser nous a conduits à rechercher une méthode aussi rapide que possible qui nous donne des résultats suffisamment précis, compatibles avec les exigences de nos essais. Aussi, nous sommes-nous adressés aux méthodes physiques de mesure : photométrie de flamme et colorimétrie.*

I. F. A. C.

Dans le milieu éminemment complexe que constitue un échantillon provenant d'un végétal ayant crû dans les conditions pédo-climatiques si particulières qui déterminent la latérisation, il ne faut pas songer, à notre sens, à doser directement les principaux cations dans les solutions provenant de l'incinération des échantillons. Tous les éléments, et surtout les métaux lourds impliqués dans ce phénomène, s'y trouvent à des concentrations non négligeables : plus particulièrement Al, Fe et Mn, interférant respectivement sur Ca et Mg dans l'émission de la flamme.

Des séparations sont donc indispensables et le sont d'autant plus qu'il y a dans l'analyse spectrographique d'autres interférences beaucoup plus constantes, car indépendantes de l'origine des végétaux : plus particulièrement celles de K et Ca sur Mg, celles de P et S sur Ca.

Les plus anciennes techniques séparaient directement les éléments à doser : le calcium sous forme d'oxalate,

le magnésium sous forme de phosphate ammoniacal ; mais ce dernier entraîne en précipitant, malgré l'emploi d'acides-alcools réputés bons complexeurs, suffisamment de fer et de manganèse pour rendre le dosage inexact par excès ; de plus la méthode est inapplicable au-dessous de 0,1 mg de magnésium par centimètre cube.

Pour le calcium, un certain nombre de méthodes ont été proposées. Citons la méthode de séparation par le tungstate de sodium, bien décrite en 1930 [6], mais qui a trois inconvénients :

— précipitation simultanée du calcium et des métaux lourds,

— excès de tungstate dans la solution,

— impossibilité d'opérer en micro-concentration (moins de 100  $\gamma$ ).

A la même époque [7], une méthode au nickélo-nitrite de sodium était décrite, précipitant sélectivement le calcium, mais exigeant au moins 300  $\gamma$  de cet élément pour être applicable et laissant dans le filtrat beaucoup de nickel et de cobalt.

Terminons, plutôt pour mémoire, en mentionnant une technique utilisant le chloranilate de sodium comme agent précipitant [21], qui a le défaut majeur de précipiter aussi tous les cations alcalins et alcalino-terreux.

Depuis quelques années, on procède indirectement en séparant les cations des anions grâce aux résines d'échange, cationites ou anionites, qui connaissent une grande faveur [23]. Elles nous semblent présenter le double inconvénient d'exiger pour les solutions successives des volumes importants de liquide qu'il faut ensuite chasser et de laisser intact le stock de cations.

Après une revue des diverses méthodes, nous nous sommes arrêtés à la séparation des deux cations alcalino-terreux : le calcium est précipité sous la forme très classique de l'oxalate, le magnésium sous la forme de 8-hydroxyquinoléinate, qui permettent de saisir quantitativement ces métaux sous de faibles concentrations.

\*\*

## MÉTHODE PROPOSÉE

L'ajustement à des pH bien déterminés étant important dans toute méthode de précipitation sélective, il convient donc de s'assurer que la concentration en ions  $H^+$  ou  $OH^-$  recherchée est bien atteinte. On utilise couramment pour cela les indicateurs colorés ou le pHmètre ; ce dernier présente

pour nous l'inconvénient d'obliger à rincer les électrodes, ce qui augmente un volume total déjà limité. Comme d'autre part, nous devons faire deux ajustements de pH, nous aurions alors avec les indicateurs colorés des superpositions de couleurs nuisibles à la précision de l'opération.

Nous avons donc préféré standardiser la mise en solution de telle sorte que la liqueur finale soit toujours à un pH constant ; on peut espérer alors obtenir des ajustements précis avec des quantités constantes de solutions dûment étalonnées.

## SÉPARATIONS

### A) du calcium.

1) On précipite généralement ce cation par l'anion oxalique vers pH 5, en présence de tampon acétique.

Les analystes ont reproché à cette méthode d'entraîner du magnésium et elle ne pourrait être utilisée qu'à condition que ce dernier élément soit absent ou du moins très dilué. En fait, on montrait en 1901 [1] et en 1924 qu'en abaissant le pH entre 3,5 et 4,5, dans une solution où Mg/Ca est inférieur ou égal à 4, aucun entraînement ne se produisait [3].

Par contre, il peut y avoir des

pertes en calcium dues soit à une précipitation incomplète, soit à une certaine solubilité de l'oxalate de calcium [17-24].

Nous avons contrôlé ces divers points de la façon suivante : 200  $\gamma$  et 800  $\gamma$  de Ca ont été précipités à chaud aux divers pH : 3,5-4-4,5-5-5,5-6-6,5 sans Mg et avec Mg, dans chacune des deux séries. La filtration fut faite à froid, puis le précipité fut calciné et mis en solution par ClH N. Le 100 du photomètre fut réglé sur 200 et 800  $\gamma$  de Ca provenant d'une solution de  $Cl_2Ca$  obtenue à partir de  $Co_3Ca$  pesé. Nous avons trouvé :

pH	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	Témoin
200 $\gamma$ Ca . . . . .	92	93	95	96	97	98	98	100
200 $\gamma$ Ca . . . . .	92	93	94	96	98	99	101	100
200 $\gamma$ Mg . . . . .								
800 $\gamma$ Ca . . . . .	92	93	95	97	98	99	99	100
800 $\gamma$ Ca . . . . .	92	93	95	96	98	100	102	100
800 $\gamma$ Mg . . . . .								

Enfin, au-dessus du pH 5,5, P est partiellement entraîné.

Certains auteurs ont été amenés à préférer la précipitation sous forme de sulfate [15] ; malheureusement, Mg précipite aussi, non quantitativement d'ailleurs, et il faut ensuite séparer les deux sulfates sans que le dosage du second cation en soit facilité. La pré-

cipitation par le carbonate d'ammonium [17] a été aussi proposée, mais elle n'est pas quantitative au-dessous de 100  $\gamma$ , surtout si on est en présence de chlorure d'ammonium.

Dans ces conditions, pour tenir compte de nos résultats, nous précipitons Ca à pH 5.

2) C'est en général l'ammonium qui

accompagne les anions acétique et oxalique. Il peut y avoir deux inconvénients :

— il tend à s'échapper des solutions portées à ébullition, modifiant ainsi le pH final,

— il peut provoquer une précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien lorsqu'on augmente la basicité du milieu pour former l'oxinate de magnésium.

Si on remplace ce cation par le sodium, on provoque la coprecipitation partielle des phosphates : nous avons contrôlé que dans ces conditions de 1 à 5  $\gamma$  de P peuvent accompagner le précipité d'oxalate de calcium, alors qu'on n'en trouve que des traces indosables lors de la précipitation par l'ammonium, au-dessous de pH 5,5.

3) La nature du tampon ne nous a pas semblé indifférente. On utilise couramment le tampon acéto-acétique : il tend à favoriser la coprecipitation des phosphates dès que la concentration en P avoisine 200  $\gamma$  par centimètre cube. Malgré un pouvoir tampon plus faible en milieu acide, nous lui avons préféré l'acide lactique qui présente surtout l'avantage sur l'acide acétique de maintenir, dans une certaine mesure, les métaux lourds en solution aux pH élevés.

4) Enfin, on s'assure que la précipitation du calcium est complète en maintenant le chauffage jusqu'à sédimentation du précipité. Néanmoins, ce chauffage ne doit pas être trop intense pour éviter le départ de vapeurs ammoniacales : on chauffe donc au bain-marie. Il n'est pas recommandé de laisser la solution plus d'une heure et

demie sans filtrer après addition de l'anion oxalique, afin d'éviter la copré-  
cipitation de l'oxalate de magnésium.  
Dans nos solutions, 30 minutes à  
45 minutes de bain-marie bouillant  
suffisent pour assurer une précipita-  
tion complète.

### B) du magnésium.

La 8-hydroquinoléine ou oxine a été  
introduite en chimie en 1910 [2], puis  
reprise en 1926 [4] : c'est un composé  
phénolique d'une grande sensibilité  
à l'égard du magnésium, puisqu'il per-  
met de détecter des quantités de ce  
métal de l'ordre de 10  $\gamma$  par centimètre  
cube [22].

Cependant, ce réactif a l'inconvé-  
nient d'être très peu sélectif et il pré-  
cipite métaux alcalino-terreux et mé-  
taux lourds. Des séparations sont donc  
indispensables. Les conditions de préci-  
pitations ayant été bien étudiées [5-8-9-  
12-13] des techniques ont été propo-  
sées [10-11-16].

Elles utilisent, après séparation du  
calcium, ou bien les différences de solu-  
bilité aux divers pH ou bien les diffé-  
rences de solubilité dans les solvants  
organiques.

Dans les premières, les métaux  
lourds sont d'abord précipités à pH  
légèrement acide, puis le magnésium  
en milieu très basique. Dans les autres,  
magnésium et métaux lourds sont préci-  
pités ensemble à pH élevé [20] et les  
oxinates de ces derniers, réputés seuls

solubles [16] dans les solvants orga-  
niques, sont entraînés avec eux.

Nous avons préféré la méthode de  
précipitation unique, plus rapide, avec  
entraînement ultérieur des oxinates  
des métaux lourds par une solution  
alcoo-chloroformique.

Dans ces conditions, deux points  
sont à considérer :

1) Plusieurs auteurs ont posé que  
l'oxinate de magnésium est insoluble  
dans la solution organique de lavage.  
Nous avons été amenés à contrôler ce  
comportement. On voit, à la lecture  
des déviations sur le tableau ci-des-  
sous, qu'il y a une solubilité faible  
mais non négligeable.

	200 $\gamma$	500 $\gamma$	1 000 $\gamma$
Lavage 0 . . . .	38	69	102
— 1 . . . .	33	64	100
— 2 . . . .	32	64	98

2) L'emploi de l'ammoniaque pour  
l'ajustement aux divers pH risque,  
nous l'avons vu, de provoquer la préci-  
pitation de phosphate ammoniaco-  
magnésien. En fait, cela n'est réali-  
sable que si P se trouve en grande  
quantité dans le milieu et, même dans  
ce cas, il n'est pas exclu que cette préci-  
pitation ne soit pas possible tant la  
vitesse de formation de l'oxinate de  
magnésium est considérable par rap-  
port à celle du phosphate ammoniaco-

magnésien [14]. Beaucoup plus im-  
portant est l'inconvénient signalé par  
ailleurs [18] : il y aurait une solubilité  
de l'ordre de 50  $\gamma$  de Mg dans un milieu  
complexe contenant des phosphates  
quand le rapport P/Mg dépasse 5. Nous  
n'avons heureusement pas rencontré  
un tel rapport dans nos échantillons :  
il se situe le plus généralement aux  
environs de 1. Il ne semble pas douteux  
que pour de fortes teneurs en P, il ne  
soit indispensable d'éliminer cet anion.

3) Enfin, la précipitation quanti-  
tative du magnésium sous forme d'oxi-  
nate n'est effective qu'entre pH 9,3 et  
pH 12. On emploie couramment le  
« bleu de thymol », indicateur coloré  
qui vire du jaune au bleu à pH 9,3. En  
fait, ce virage se fait avec une netteté  
très relative, car dans la pratique, la  
coloration du bleu de thymol se super-  
pose à celle du rouge de méthyle ; de  
plus, dans des conditions que nous  
n'avons pas pu exactement définir, il  
peut coprécipiter du bleu de thymol  
qui, lors de l'hydrolyse de l'oxinate de  
magnésium, donne à la solution une  
teinte rougeâtre rendant impossible la  
colorimétrie. Dans ces conditions, nous  
avons trouvé préférable d'étalonner la  
solution d'ammoniaque au demi : il  
est possible en opérant toujours dans  
des conditions identiques d'atteindre  
le pH convenable en ajoutant une  
quantité constante d'ammoniaque  
puisque l'on part d'une solution de pH  
constant, soit 5, après la précipitation  
du calcium. Nous utilisons couramment  
1 cm<sup>3</sup> de la solution ammoniacale.

## DOSAGES

Pour tenir compte des diverses solu-  
bilités, nous avons posé comme prin-  
cipe que les solutions de référence  
devaient être obtenues à partir de cations  
précipités dans des milieux com-  
plexes, de concentrations voisines de  
celles qu'on rencontre habituellement.

### Calcium.

On le dose par photométrie de  
flamme, puisqu'il est le seul cation en  
solution. La longueur d'onde la plus  
couramment utilisée est 5 560 Å. Le

précipité est hydrolysé par 5 cm<sup>3</sup> de  
ClH N et amené à 20 cm<sup>3</sup>. La droite de  
référence (Fig 1) est obtenue à partir  
du calcium contenu dans les trois solu-  
tions complexes contenant :

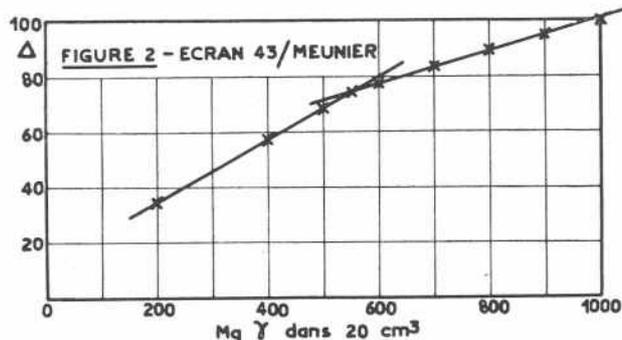
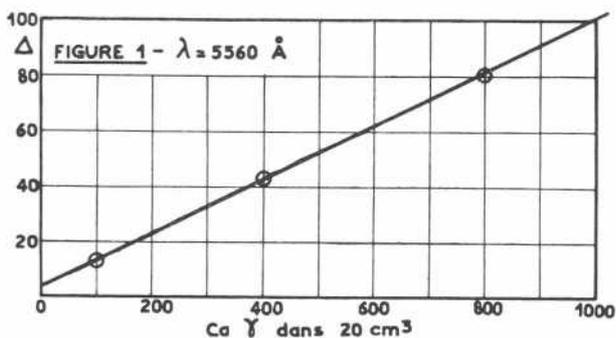
400  $\gamma$  de P, 50  $\gamma$  de chacun des trois  
métaux lourds Fe-Mn-Al, à quoi on  
ajoute habituellement 200-500-1 000  $\gamma$   
de Ca et 200-550-1 000  $\gamma$  de Mg.

### Magnésium.

La solution d'oxinate de magnésium  
se prête mal au dosage par photomé-

trie de flamme, car l'oxine diminue  
considérablement l'intensité de l'émis-  
sion rendant la sensibilité beaucoup  
trop faible pour être utilisable. Le  
complexe organique peut être détruit  
par calcination à 800° ; la reprise des  
cendres donne une solution contenant  
Mg et les métaux lourds.

Nous nous sommes alors adressés à  
la colorimétrie. Les méthodes dé-  
crites ont toutes l'inconvénient d'être  
beaucoup trop sensibles, contraignant  
à prélever une partie aliquote de la so-  
lution amenée à un volume déterminé,



d'où perte de temps non négligeable. Nous avons alors mesuré directement la coloration de l'oxine libérée par hydrolyse acide.

1) L'acide chlorhydrique nous a donné à cet égard de meilleurs résultats que l'acide acétique, tant à cause de la rapidité de l'hydrolyse que du fait de la stabilité de la solution obtenue. Le pH de la solution colorée est 1 — 1,1 ; on n'a aucun intérêt à diminuer l'acidité, car on ne trouve pas de palier bien défini, l'intensité de la coloration étant sensible à des variations de pH de 0,3 unité. Le tableau suivant traduit l'évolution de la coloration en fonction du temps : on voit qu'entre 30 minutes et 2 heures on peut compter sur des résultats stables.

2) Les mesures ont été effectuées sur le photocolorimètre à écran de

Temps Mg dans 20 cm <sup>3</sup>	0	5'	10'	20'	30'	40'	50'	60'	2 h
200 γ . . . . .	46	39	35	36	37	36	36	37	37
500 γ . . . . .	75	72	69	70	68	69	69	69	69
1 000 γ . . . . .	108	105	104	104	103	103	102	102	101

Meunier. On a utilisé la plus petite longueur d'onde de l'appareil, écran 43. Si on dispose d'un spectrocromimètre, il est préférable de doser dans l'ultra-violet à 3 650 Å.

3) La courbe obtenue (Fig. 2) est

constituée par deux droites qui se coupent au niveau de la concentration 550 γ dans 20 cm<sup>3</sup>. Dans la pratique, on aura donc trois solutions-témoins contenant respectivement 200-550-1 000 γ de magnésium.

## TECHNIQUE OPÉRATOIRE

### MISE EN SOLUTION

500 mg de poudre sèche de feuilles de bananier sont pesés dans une capsule de silice de 60 mm de diamètre, puis disposés dans un four à moufle chauffé électriquement. On assure par un procédé quelconque la ventilation de l'enceinte, puis on chauffe progressivement vers 250-300° C en une heure. On monte ensuite rapidement à 500° C et on maintient cette température pendant une heure. On obtient ainsi des cendres grisâtres.

Après refroidissement, ces cendres sont humectées, puis attaquées par 2 cm<sup>3</sup> ClH N chaud. On filtre dans une fiole de 20 cm<sup>3</sup> à travers une rondelle

de papier-filtre sans cendre, filtration courante de 35 mm de diamètre que l'on dispose sur l'entonnoir filtrant en deux parties de Maume-Dulac-Bouat. On rince une fois ; on démonte la partie supérieure de l'entonnoir filtrant pour enlever la rondelle de papier-filtre que l'on remet dans sa capsule. On dispose à nouveau celle-ci dans le four à moufle et on atteint rapidement 500° C. Après refroidissement, on attaque par 1 cm<sup>3</sup> ClH N chaud, puis on filtre à nouveau comme précédemment en rinçant cette fois très soigneusement. Le filtre ne retient ainsi qu'un résidu négligeable. On ajuste à 20 cm<sup>3</sup>. Le pH de cette solution oscille entre 0,9 et 1,1.

### A) CALCIUM

#### Précipitation.

La prise d'essai, 4 cm<sup>3</sup> pour nous, contenant au moins 100 γ de Ca et 150 γ de Mg pour un volume d'au plus 10 cm<sup>3</sup> au moment de la précipitation reçoit dans l'ordre :

- 1 cm<sup>3</sup> d'oxalate d'ammonium à 20 % (dissolution à chaud),
- 1 cm<sup>3</sup> d'acide lactique au demi,
- 1 goutte de rouge de méthyle en solution alcoolique à 1 %.

On aura soin de préparer auparavant une solution-témoin contenant : — un volume égal à la prise d'essai d'un tampon acéto-acétique pH 5,

— 2 cm<sup>3</sup> d'eau,

— 1 goutte de rouge de méthyle.

L'ajustement au pH se fera avec l'ammoniaque au demi en comparant la coloration de la solution inconnue à celle de la solution-témoin. Avec un peu d'habitude, on sait aisément trouver la teinte jaune discrète au milieu de la couleur rouge largement dominante à ce pH.

On porte au bain-marie bouillant jusqu'à sédimentation du précipité ; pour nous, une demi-heure à trois quarts d'heure suffisent en général. On laisse refroidir.

On filtre sous vide réduit sur creuset filtrant de diamètre 20 mm et de porosité 4 en recevant dans des Erlenmeyers de 50 cm<sup>3</sup>. On rince à l'eau trois fois avec de petites portions pour diluer le moins possible la solution où sera dosé le magnésium : 5 à 6 cm<sup>3</sup> suffisent au rinçage.

On traitera identiquement les solutions-témoins complexes contenant 200-500-1 000  $\gamma$  de calcium.

#### Mise en solution.

Les creusets filtrants reçoivent 5 cm<sup>3</sup> de ClH N chaud, après avoir été mis sur de petits entonnoirs disposés au-dessus de fioles de 20 cm<sup>3</sup>. Au bout d'une demi-heure, on filtre sous vide et on rince, puis on ajuste. Les solutions sont prêtes pour la photométrie par la flamme.

### B) MAGNÉSIUM

#### Précipitation.

Dans les Erlenmeyers contenant le filtrat provenant de la précipitation de l'oxalate de calcium, on ajoute :

— 1 cm<sup>3</sup> d'oxine à 2 % en solution alcoolique,

#### A) SOLUTION SYNTHÉTIQUE

Nous avons réalisé une solution synthétique contenant pour 4 cm<sup>3</sup> :

400  $\gamma$  de P sous forme de phosphate potassique,

TABLEAU IV

Ca Mg	Mg					
	120	250	500	750	1 000	1 500
120		242 109				
250		247 258				
500	114 504	254 511	489 508	740 513	987 490	1 480 516
750		243 764				
1 000		259 1 012				

— de l'ammoniaque au demi dont le volume nécessaire pour obtenir pH 10 a été déterminé au préalable chaque semaine sur quelques solutions de cendres débarrassées du calcium.

On porte au bain-marie bouillant jusqu'à rassemblement du précipité, ce qui ne prend que quelques minutes.

On filtre sous vide réduit sur les creusets filtrants, puis on rince à l'eau ammoniacale amenée à pH 10.

#### Élimination des métaux lourds.

On utilise pour cela la solution classique :

800 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique,  
200 cm<sup>3</sup> de chloroforme,  
4 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée pure.

On verse sur le creuset, en remettant en suspension, 10 cm<sup>3</sup> de cette solution

chaude. Après sédimentation, on filtre sous vide et on rince à l'eau ammoniacale pour entraîner le chloroforme qui gênerait la redissolution du précipité. Le plus souvent un seul lavage suffit et on acquiert aisément le « coup d'œil » permettant d'estimer que le précipité jaune-vert est bien débarrassé des métaux lourds.

#### Mise en solution.

On met les creusets filtrants sur les mêmes entonnoirs que précédemment disposés également au-dessus de fioles de 20 cm<sup>3</sup>. On laisse couler le long des parois des creusets 3 cm<sup>3</sup> exactement mesurés de ClH au 1/25° chaud. Dès que le précipité apparaît dissous, ce qui est rapide, on filtre et on rince ; enfin, on ajuste. La solution est prête pour la colorimétrie.

## RÉSULTATS

50  $\gamma$  de Fe sous forme de sel de Mohr,

50  $\gamma$  de Mn sous forme de sulfate de manganèse,

50  $\gamma$  de Al sous forme d'alun.

Ca et Mg sous forme de chlorure variant en mélange dans les proportions

indiquées dans le tableau à deux entrées ci-dessous.

Ces concentrations correspondent à celles que nous sommes appelés à rencontrer. Tableau IV.

Le chiffre supérieur représente en  $\gamma$  le calcium retrouvé,

Le chiffre inférieur représente en  $\gamma$  le magnésium retrouvé.

Les quantités retrouvées traduisent convenablement les concentrations réalisées.

### B) SOLUTION VÉGÉTALE

Nous avons opéré sur douze échantillons végétaux, comme indiqué au chapitre III :

La colonne I exprime les résultats obtenus à partir d'une prise d'essai de 4 cm<sup>3</sup>.

La colonne II exprime les résultats obtenus à partir d'une prise d'essai de 2 cm<sup>3</sup>.

La colonne III exprime les résultats obtenus à partir d'une prise d'essai de 2 cm<sup>3</sup>, à laquelle on a ajouté 200  $\gamma$  de Ca et 200  $\gamma$  de Mg. Le calcul des pour-

TABLEAU V

	I		II		III	
	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
1	0,33	0,22	0,32	0,20	0,34	0,23
2	0,37	0,26	0,39	0,26	0,38	0,28
3	0,45	0,23	0,45	0,25	0,44	0,26
4	0,24	0,34	0,25	0,31	0,24	0,35
5	0,35	0,37	0,31	0,39	0,33	0,37
6	0,39	0,39	0,38	0,39	0,37	0,40
7	0,24	0,41	0,24	0,41	0,25	0,43
8	0,29	0,45	0,32	0,46	0,27	0,45
9	0,35	0,47	0,37	0,45	0,36	0,48
10	1,05	0,14	1,07	0,11	1,07	0,15
11	1,15	0,12	1,10	0,11	1,14	0,11
12	1,32	0,18	1,27	0,15	1,30	0,16

centages a été fait en retranchant les quantités ajoutées des quantités totales trouvées. (Tableau V.)

On voit que dans tous les cas les

pourcentages obtenus sont tout à fait comparables.

Donc, on peut conclure à la validité de la méthode.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) 1901. T. W. RICHARDS. — *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 36, 377.  
 (2) 1910. J. J. FOX. — *Chem. Soc.*, 97, 1119.  
 (3) 1924. A. A. BENEDETTI-PILCHER. — *Z. anal. Chem.*, 64, 409.  
 (4) 1926. F. HAHN. — *Z. angew. Chem.*, 39, 1198.  
 (5) 1930. M. E. CATELAIN. — *J. Pharm. Chim.*, 8, II, 484.  
 (6) 1930. A. ASTRUC. — *C. R. Acad. Sci.*, 190, 376.  
 (7) 1930. M. MOUSSERON. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, XII, 1014.  
 (8) 1933. H. GOTTO. — *J. Chem. Soc. Japan*, 54, 725.  
 (9) 1933. H. R. FLECK et A. M. WARD. — *Analyst*, 58, 388.  
 (10) 1934. M. JAVILLIER et J. LAVOLLAY. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 16, 1531.  
 (11) 1935. J. LAVOLLAY. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 17, 432.  
 (12) 1937. H. GOTTO. — *Science Repets. Tohoku Imp. Univ. First Serv.*, 26, 391.  
 (13) 1938. H. GOTTO. — *Id.*, 26, 418.  
 (14) 1938. R. WOLF. — *Compt. rend. Soc. Biol.*, 127, 1445.  
 (15) 1938. E. R. CALEY et P. J. ELVING. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 264.  
 (16) 1940. C. P. SIDERIS. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 232.  
 (17) 1943. G. DROUINEAU. — *Ann. Agro.*, 421.  
 (18) 1943. G. DROUINEAU et A. GUEDON. — *Ann. Agro.*, 176.  
 (19) 1944. K. G. STONE et N. H. FURMAN. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 596.  
 (20) 1947. S. LACROIX. — *Analyt. Chem. Acta.*, 1, 260.  
 (21) 1948. E. H. TYNER. — *Anal. Chem.*, 20, 1, 76.  
 (22) 1951. R. BITTEL. — *Ann. Agro.*, 2, 144.  
 (23) 1956. P. MARTIN-PREVEL. — *Fruits*, Vol. 12, n° 2, p. 59, 65.  
 (24) 1957. T. Y. TORIBARA et P. A. DEWEY. — *Anal. Chem.*, 29, 4, 541.

