



# From the early history of iodometric methods: from its inception to Robert Bunsen

**Title in Spanish:** *De la antigua historia de los métodos iodométricos: de los inicios a Robert Bunsen*

Purificación Sáez-Plaza<sup>1</sup>, Agustín García Asuero<sup>1,\*</sup>, Julia Martín<sup>2</sup>

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

**ABSTRACT:** Halogens have been a particular battlefield of pharmaceutical researchers. Chlorine, bromine and iodine, are closely related to the volumetric methods, in its beginnings. The blue colour of the iodine-starch complex observed by Colin and Gaultier de Claubry, and Stromeyer (1814), serves as an indicator for the detection of trace quantities of iodine. Houtou de Labillardière (1825) introduces the use of iodine in volumetry, proposing an alternative procedure for the estimation of the chlorine content in commercial calcium hypochlorite. Dupasquier (1840) warns the possibility of accurately and quickly assessing hydrogen sulfide (hepatic gas) free or combined, with the help of a titrated solution of iodine in the presence of starch as an indicator. Fordos and Gelis show in 1843 that two iodine atoms quantitatively oxidize two molecules of sodium hyposulfite (thiosulfate), a reaction that constitutes the fundamental basis of iodometry. This paper reviews the iodometric methods of analysis from its inception to Bunsen, covering aspects of the life and work of the researchers involved, as well as their mutual connections, including transnational ones.

**RESUMEN:** Los halógenos han constituido un campo de batalla particular de los investigadores farmacéuticos. Cloro, bromo y yodo, se encuentran estrechamente relacionados con los métodos volumétricos, en sus comienzos. El color azul del complejo iodo-almidón que sirve como indicador para la detección de cantidades traza de yodo, es observado por Colin y Gaultier de Claubry, y Stromeyer (1814). Houtou de Labillardière (1825), introduce el uso del yodo en volumetría, proponiendo un procedimiento alternativo para la estimación del contenido de cloro en hipoclorito cálcico comercial. Dupasquier (1840), advierte la posibilidad de valorar exacta y rápidamente sulfuro de hidrógeno (gas hepático) libre o combinado, con la ayuda de una disolución valorada de yodo en presencia de almidón como indicador. Fordos y Gelis muestran en 1843 que dos átomos de yodo oxidan cuantitativamente dos moléculas de hiposulfito (tiosulfato) de sodio, reacción que constituye la base fundamental de la iodometría. En este trabajo se pasa revista a los métodos iodométricos de análisis desde sus inicios hasta Bunsen, cubriendo aspectos de la vida y obra de los investigadores implicados, así como sus mutuas conexiones, incluidas las transnacionales.

\*Corresponding Author: asuero@us.es

Received: July 2, 2018 Accepted: September 24, 2018

An Real Acad Farm Vol. 84, Nº 3 (2018), pp. 276-288

Language of Manuscript: Spanish

## 1. INTRODUCCIÓN

Los halógenos han constituido un campo de batalla de los investigadores farmacéuticos (1, 2). Scheele descubre el cloro (3, 4), Courtois el yodo (5), Balard el bromo (6), y Moissan aísla el flúor (7, 8), logro por el que consigue el Premio Nóbel de Química en 1906, primer francés y primer farmacéutico en recibirlo. Dobereiner, reconoce el significado de lo que Jeramias Benjamín Richter (1762-1807) denomina estequiometría “el arte de medir los elementos químicos”, halla la relación entre pesos atómicos y propiedades químicas, y en una carta a Goethe (30 de septiembre de 1816), menciona por primera vez lo que se convierte en sus “Dreiheit” (triadas).

Cloro, bromo y yodo, se encuentran estrechamente relacionados con los métodos volumétricos, en sus comienzos. El color azul del complejo iodo-almidón (9), que

sirve como indicador para la detección de cantidades traza de yodo, es observado por Colin (répétiteur à l’Ecole Polytechnique) y Gaultier de Claubry (10)

“Quand on met en contact, à froid, l’iode et l’amidon secs; en triturant le mélange, l’amidon prend d’abord une teinte violâtre qui passe au bleu ou au noir, selon la quantité d’amidon et d’iode employée; la couleur est rougeâtre si l’amidon domine, d’un bleu superbe si ces substances sont en proportions convenables, et noire, au contraire, quand l’iode est en excès; ensorte que l’on pourra obtenir des violets de nuances très différentes, selon qu’il y entrera plus ou moins de la couleur bleu ou de la couleur rougeâtre...”

On peut toujours obtenir la plus belle couleur bleue en traitant l’amidon par un excès d’iode, dissolvant dans la potasse et précipitant par un acide végétal.”

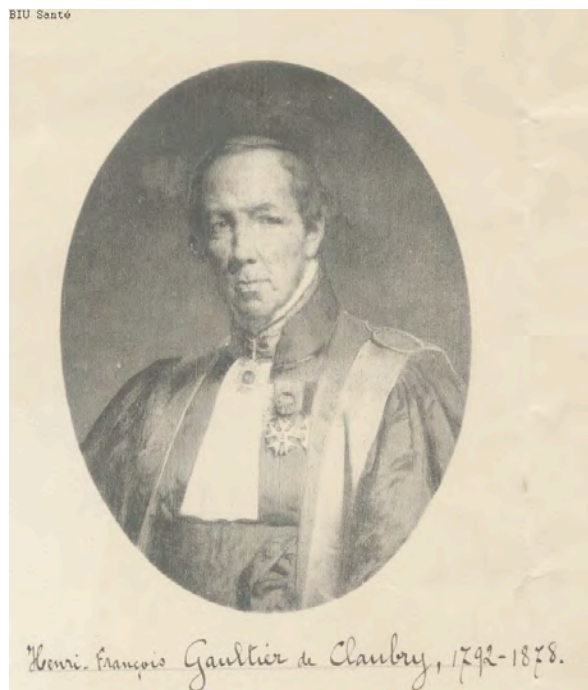
En este trabajo se pasa revista a detalles de la vida y obra

de investigadores que han estado directa o indirectamente implicados en el desarrollo de los métodos iodométricos, desde sus inicios hasta Robert Bunsen.

## 2. HENRI FRANÇOIS GAULTIER DE CLaubRY

Henri François Gaultier de Claubry (1792-1873) (Figura 1), antiguo alumno de Vauquelin (al igual que Thenard y Chewreul), Profesor de Química en la nueva Escuela de Farmacia desde 1835, es segundo titular de la Cátedra de Toxicología (1859-1867), tras su primer titular Joseph-Bienaimé Caventou (11). El cuarto titular de esta cátedra fue Henry Moissan (1886-1899), farmacéutico, y primer premio Nobel de química francés, como se ha indicado anteriormente.

En 1812 Gaultier de Claubry traduce al francés la 6ª edición del popular libro de William Henry “Elements of Experimental Chemistry”, que el autor dedica a Dalton (12), y él a Deyeux (miembro del Instituto y profesor de la Facultad de Medicina de París). Estudia la fabricación del yodo e investiga la presencia de este elemento (10, 13) en el agua de mar, en las plantas marinas que producen la sosa de “varech” y en las algas, así como en otras sustancias animales y vegetales. Estas experiencias estaban auspiciadas por Gay Lussac, Profesor de la Escuela Politécnica (1809 a 1839), que se ocupaba al mismo tiempo de las cátedras de física de la Sorbona y de la de química general del Museo de Historia Natural.



**Figura 1. Henri-François Gaultier de Claubry (1792-1873).** Gallica: Bibliothèque nationale de France; <http://gallica.bnf.fr/>; BIU Santé, Banque d'images et de portraits.



**Figura 2. Portada de la traducción por Antonio Casares, farmacéutico y Catedrático de Química de la Universidad de Santiago (Santiago de Compostela), del “Traité élémentaire de chimie legal”.**

Gaultier de Claubry colaboraba a menudo con Gay Lussac y Thenard (14), ya que había trabajado como “rèpèteur” en la “Ecole Polytechnique” (15). Al laboratorio privado de Gaultier de Claubry es donde acude Liebig por recomendación de Thenard, ocupando una plaza de estudiante investigador. Allí retoma Liebig el estudio sobre los fulminatos de los que se había ocupado siendo un estudiante de farmacia, aplicando ahora conocimientos nuevos adquiridos en el campo del análisis orgánico (Liebig trabajó en 1819 como aprendiz de farmacia en Heppenheim (16)).

Gaultier de Claubry publica en 1852 un “Traité élémentaire de Chimie Légal” (Figura 2) que es traducido al castellano por Antonio Casares, farmacéutico y catedrático de química en Santiago. El tratado de química legal supone una contribución significativa en el campo de la toxicología, y se incorpora en varias ediciones al “Manuel Complet de médecine légale” (17), uno de los libros más acreditados sobre medicina legal del Siglo XIX. Gaultier de Claubry, interesado en cuestiones de Higiene pública (e introductor de la Exobiología), pertenece al grupo de sabios farmacéuticos que como Vauquelin (descubridor del cromo y del berilio) se habían consagrado (18) al estudio de las ciencias químicas. Miembro de la Academia de Medicina. Pronuncia el elogio de Edmon Robiquet en la Escuela de Farmacia en 1860 (19).

## 3. GAY LUSSAC, LIEBIG Y EL BANQUETE DE LOS QUÍMICOS

Gay Lussac había colaborado con Louis Jacques Thenard (1777-1857), en aquel tiempo un joven farmacéutico (20, 21) que había sido formado por Louis Vauquelin y Fourcroy, en

el desarrollo de una importante técnica de análisis de compuestos orgánicos, que por combustión, originaban dióxido de carbono y agua, cuyo peso y volumen se determinaban. Gay Lussac y Thenard utilizan clorato potásico como agente oxidante (22), pero dada su peligrosidad, lo sustituyen por óxido de cobre. Liebig aprende la técnica (cuyas modificaciones posteriores fueron un elemento clave en su carrera como profesor e investigador) y en julio de 1823 remite una nota a la Academia de Ciencias, que presenta Gay Lussac (al no haber podido hacerlo Thenard). El naturalista Alexander von Humboldt, de 60 años, presente en la audiencia, lo recomienda a Gay Lussac, interesado en el cianógeno desde hacía tiempo, con el que los fulminatos estaban relacionados, para que ocupe un puesto en el laboratorio de “El Arsenal”, donde prosiguen los trabajos, publicándose los resultados al año siguiente.

Es Liebig quien indica en primer lugar la composición de los fulminatos que Gay Lussac confirma. Los dos muestran posteriormente que su composición se correspondía con las sales del ácido cianico, obtenidas por Wöhler. Este último analizaba en Estocolmo, con Berzelius, el cianato de plata, desprovisto de propiedades explosivas y totalmente inofensivo. Wöhler y Liebig llegan a la misma fórmula bruta CNOAg; los análisis son correctos para ambas combinaciones. Para identificar este fenómeno Berzelius introduce el término “isomería”, del griego, “compuesto de partes iguales”. Este primer caso de isomería supuso el comienzo de una sólida amistad entre los dos químicos alemanes, de caracteres tan opuestos (14).

Con el apoyo de Humboldt, Ernst Schleiermacher (Canciller del Gran Duque) y Kastner (que fue aprendiz de farmacia en Swinemünde y Berlín) (16), Liebig consigue un nombramiento (26 de mayo de 1824) de profesor extraordinario de la Universidad de Giessen a los 21 años, tras defender “in absentia” (par procuration done) en Erlagen, una Tesis (23 de junio de 1823), “On the Relationship between Mineral and Plant Chemistry” (21), cuya copia no se conserva.

Cuarenta y cuatro años más tarde, en la sobremesa de un banquete de miembros del jurado de la Exposición de París de 1867, Liebig habla (23) de su especial colaboración con Gay Lussac

“Jamais je n’oublierai les heures passées dans le laboratoire de Gay Lussac. Quand nous avons terminé une bonne analyse (vous savez, sans que je vous le dire, que la méthode et les appareils décrits dans notre mémoire commun sont de lui seul), quand nous avons terminé une bonne analyse, il me disait: «Maintenant il faut que vous dansiez avec moi comme «je dansais avec Thenard quand nous avons trouvé quelque chose de bon». Et nous dansions.”

Referencia que también puede encontrarse, traducida al inglés en Browne (24)

“Never shall I forget the hours passed in the laboratory of Gay Lussac. When we had finished a successful analysis (you know without my telling you that the method and the apparatus described in our joint memoir were

entirely his), he would say to me, “Now you must dance with me just as Thenard and I always danced together when we had discovered something new”, and then we would dance”

de donde la toman Brock (21), aunque omitiendo la sentencia “when we have finished a successful analysis” (quand nous avons terminé une bonne analyse), que en el original Liebig repite, al ser una intervención oral, para darle más énfasis a la expresión, y Viel (14), traduciéndola del inglés al francés (de forma ligeramente diferente a la fuente original) como

“Je n’oublierai jamais les heures passées dans le laboratoire de Gay-Lussac. Lorsque nous avons terminé avec succès une analyse, il [Gay Lussac] me disait: «Maintenant vous pouvez danser avec moi, comme Thenard, car nous avons toujours dansé ensemble quand nous découvrons quelque chose de nouveau». Et puis, nous avons dansé (14)”.

#### 4. FRIEDRICH STROMEYER

Friedrich Stromeier (1776-1835), Figura 3, estudia farmacia en Gotinga, su ciudad natal, en la Universidad, y entra a trabajar con Johann Friedrich Gmelin (1748-1809), continuando sus estudios en la Escuela Politécnica de París, bajo la dirección de Vauquelin, con quien mantiene conexiones, junto a Fourcroy, Gay Lussac, Thenard y Dulong. A la vuelta de Francia defiende su Tesis Doctoral (sobre geografía de las plantas). Sucede a Gmelin en 1805 y en 1810 se convierte en profesor de química y de farmacia. Profesor de Bunsen (y de Mitscherlich), y predecesor de Wöhler en Göttingen. Stromeier puede considerarse pionero en la impartición de la enseñanza universitaria en Alemania, a nivel de laboratorio (25). Nombrado profesor sustituto de química y farmacia en 1805, funda un laboratorio de enseñanza, valiéndole la reputación que le otorga, para conseguir de forma permanente la cátedra de química en 1810.

El laboratorio de Stromeier llegó a convertirse en el centro de la enseñanza de la química más importante (Homburg, 2000) de Alemania. Cuatro días a la semana, de 10 a 12 a.m., Stromeier impartía un curso de laboratorio en el que los estudiantes aprendían las operaciones básicas del análisis químico. El laboratorio se abría a los estudiantes dos días a la semana, de 2 a 6 p.m., para que llevaran a cabo sus propias investigaciones. El viernes, Stromeier distribuía a sus estudiantes muestras de minerales de composición desconocida, que tenían que investigar en casa discutiéndose los resultados el lunes.

En 1817 impartía su curso práctico dos veces al semestre para cubrir la demanda existente dado el creciente número de estudiantes. En 1825, trabajaban en su laboratorio 94 estudiantes, 33 de ellos estudiantes de farmacia, siendo el resto fundamentalmente estudiantes de medicina. De todos los profesores de química alemanes nombrados entre 1810 y 1840, unos 20 recibieron su enseñanza con Stromeier (entre ellos L. Gmelin, E. Mitscherlich y R. Bunsen). El laboratorio de Stromeier era con mucho la escuela de química más importante de ese periodo. El mismo Stromeier se

caracterizaba por su gran habilidad como analista. El hecho de que la mayoría de sus estudiantes seguían cursos de medicina o de farmacia ayuda a comprender porqué la fama reconocida que tenía Stromeyer entre sus coetáneos (Homburg, 2000, 1999) no se ha comunicado a las generaciones posteriores, historiadores de la ciencia (químicos) incluidos.

Stromeyer también advierte en 1815 la coloración azul que origina el yodo con almidón, de manera independiente (9, 26), sugiriendo su uso como un medio sensible para detectar la presencia de yodo. Stromeyer envía su trabajo el 15 de enero de 1815 y como comenta en él, recibe la revista con la publicación de Colin y Gaultier de Claubry un día antes. Stromeyer describe en detalle la reacción azul del almidón con yodo y acaba concluyendo que el complejo de almidón-yodo formado no debe considerarse un verdadero compuesto

“Schließlich bemerke ich noch in Rücksicht der weiss gefärbten Verbindung der Jodine mit der Stärke, welche die HH. Colin und Gaultier de Claubry in der oben angeführten Abhandlung (Ann. B. 48.S.304) erwähnen, und welche sie *sousjodure d’amidon* nennen, dals eine solche Verbindung *ficherlich nicht Statt findet*. Die Möglichkeit derselben wird meines Erachtens schon durch meine Versuche widerlegt. Ich möchte überhaupt die Jodine-Stärke nicht zu der Klasse der wahren Verbindungen zählen, sondern lie nur als eine blofse Auflösung betrachten.”

Raspail (27) llega a una conclusión semejante diez años más tarde

“Ce qui se passe dans le contact reciproque de l’amidon et de la teinture d’iode n’est donc plus une combinaison chimique, dans le sens propre du mot;...c’est enfin une simple supra-position des molécules de l’iode sur la surface des grains féculens”

y Duclaux (28) mucho después

“Après avoir établi, dans mon dernier Mémoire les caractères principaux des adhésions moléculaires, je viens essayer de montrer aujourd’hui que, tous les caractères se retrouvent dans l’étude de l’iodure d’amidon, et que, par suite, la formation de ce corps bleu, aux dépends de ses constituants, est physique au même titre que l’absorption exercée, par exemple, par le charbon sur les sels de plomb en dissolution...”

La coloración que forma el almidón con el yodo es objeto de estudio por parte de Bechamp (29, 30), Profesor adjunto de la Escuela Superior de Farmacia de Estrasburgo. El componente helicoidal lineal del almidón, la amilasa, forma un aducto de intenso color azul-negro con yodo en presencia de ioduro como se ha demostrado mediante estudios de resonancia Raman (31, 32).

Stromeyer descubre un nuevo elemento, en 1817, en una muestra de carbonato de zinc (calamina), coloreada de amarillo, que casualmente observó en una visita a una botica, ya que era inspector general de farmacia de Hanover. En aquella época el carbonato de zinc se utilizaba con fines medicinales. Le da al elemento el nombre de Cadmio, del latín *cadmia*, que significa calamina (33). La complejidad

concerniente al descubrimiento del cadmio puede consultarse en Weeks (34) y Fontani et al. (35). Como consecuencia de su gran descubrimiento Stromeyer recibe el título de “Hofrath” o Consejero de la Corte.

Friedrich Stromeyer era uno de los personajes académicos alemanes activos en los tiempos de Napoleón, entre los que se encuentran también Sigismund Friedrich Hermbstädt, Johann Wolfanf Döbereiner, Heinrich Klaproth, Johann Bartholoäus Trommsdorft, y Karl Wilhelm Gottob Kastner (36-40), farmacéuticos o de formación farmacéutica, como el último de los mencionados, maestro de Liebig. La química en Alemania era practicada por una comunidad profesional de académicos e investigadores, capaces, que aunque menos prominente en su conjunto que en Inglaterra o en Francia, no estaba lejos en importancia.

Los boticarios, aunque gremiales, se licenciaban por el estado, y además de elaborar los medicamentos para la profesión médica, cada vez más nutrían las universidades, fraguándose de esta manera una alianza con la comunidad química académica. Los empresarios químico-prácticos y los obreros de la industria empleaban métodos empíricos en sus pequeños comercios. El reconocimiento de la importancia práctica (39) de la química en la medicina, farmacia, tecnología, ingeniería, metalurgia, agricultura y la mayor parte de las artes de la civilización material, se traducía en un cierto mínimo status social de soporte para la comunidad de los químicos, incluso en espacios rurales.



Figura 3. Friedrich Stromeyer (1776-1835). Litografía (27 x 36 cm), por Eduard Ritmiuller (1805-1868). Museo de la Química de Gotinga, Facultad de Química (Georg-August Universität: Göttinge).

[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9e/Friedrich\\_Stromeyer.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9e/Friedrich_Stromeyer.jpg).

## 5. FRANÇOIS JOSEPH HOUTOU DE LABILLARDIÈRE

François Joseph Houtou de Labillardière (1796-1867), Figura 4, farmacéutico, miembro correspondiente de la Academia de París, Profesor de Química en la Academia de Rouen, introduce el uso del yodo en volumetría (41-44), trece años después de su descubrimiento por Courtois. Sustituye el índigo por yodo y almidón con objeto proponer un procedimiento alternativo para la estimación del contenido de cloro (44) en hipoclorito cálcico comercial. Esto evita el inconveniente de tratar con colorantes vegetales (o animales) difíciles de obtener en estado puro o con una composición en su defecto constante

“L’indigo dont se sert M. Descroizilles pour préparer sa liqueur d’épreuve étant, comme toutes les autres matières colorantes tirées des végétaux ou des animaux, très-difficiles à obtenir purs ou dans des états constants, j’ai évité autant que possible de tomber dans ces inconvénients, en employant, pour composer ma liqueur d’épreuve, des matières que paissent être toujours obtenues parfaitement pures. J’ai pris pour base de cette liqueur le composé bleu qui résulte de la combinaison de l’iode avec l’amidon, qui joui de la propriété de se dissoudre dans le sous-carbonate de soude, en perdant complètement sa couleur; cette liqueur se prépare en dissolvant dans l’eau chaude de l’iode, de l’amidon, de sous-carbonate de soude et du sel marin dans certains proportions que j’indiquerai par suite, lorsque je serai fixé sur la dimension du tube.”

La determinación de la concentración de cloro, que había sido afrontada previamente por Descroizilles constituía un reto analítico importante, como reconoce Houtou-Labillardiere al comienzo de su Memoria (44), presentada a la Academia de Rouen el 2 de abril de 1824

“Un des plus grandes difficultés que présentait Dans l’origine le blanchiment par l’acide muriatique oxygéné ou chlore, crée par l’illustre Berthollet, et qui fait aujourd’hui une des branches le plus importantes du commerce de Rouen, était la difficulté d’amener la dissolution de chlore au degré de force convenable pour qu’elle n’attaquât que la matière colorante des objets soumis à ce travail, sans en altérer la solidité....”

“M. Descroizilles, qui établit le premier a Rouen une blanchisserie fondée sur ce principe, reconnut la nécessité d’un moyen de mesurer la force de cet agent blanchissant, pour opérer constamment, sans craindre de nuire à la solidité des marchandises, par la trop grande énergie de la dissolution de chlore, et proposa, à cet effet, un instrument auquel il donna le nom de bertholli-mètre.”

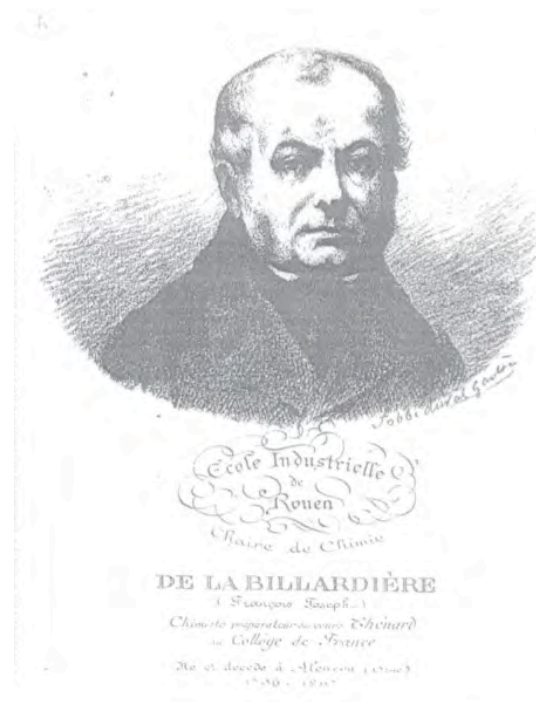
Note el doble empleo de ácido muriático oxigenado o cloro, a pesar de haberse descubierto la naturaleza elemental del cloro desde hacía bastante tiempo, lo que da una idea de lo que había calado la antigua denominación, no solo en el ámbito académico, sino también industrial. Para llevar a cabo la determinación propone (44) un nuevo berthollimetro

“Le nouveau bertholli-metre que j’ai l’honneur de présenter à l’Académie, et qui doit, autant que j’ai lieu de l’espérer, remplir tous les avantages désirables, n’est en

quelque sorte qu’une imitation de celui de M. Descroizilles, et se compose, comme ce dernier, d’un tube gradué, d’une liqueur d’épreuve et de quelques petits accessoires qui en rendent l’usage plus commode et plus certain.”

Es así como el autor encuentra diferencias entre polvos de gas (cloruros de cal) que se comercializan al mismo precio, constituyendo por tanto el instrumento una herramienta eficaz para el necesario control de calidad por parte del consumidor, obligándose por tanto a la industria a poner en el mercado (44) sólo los buenos productos

“C’est ainsi que j’ai trouvé de très-grandes différences dans la qualité des chlorures de chaux du commerce, qui cependant se vendent au même prix. Comme, dans ce produit, il n’y a que le chlorure de chaux réel qui ait de valeur, le consommateur pourra, avec un tel instrument, connaître la véritable qualité du chlorure de chaux, et le fabricant sera forcé de ne livrer au commerce que de bons produits.”



**Figura 4. François-Joseph Houtou de Labillardière, Catedrático de química de la Escuela Industrial de Rouen (41).**

M. Dubot, en representación de la comisión de la Academia de Rouen encargada de repetir las experiencias llevadas a cabo por M. Labillardière en el laboratorio de química de la ciudad, emite informe favorable pasando a denominar al nuevo instrumento clorómetro (chloromètre), resaltando la importancia que esta aportación supone para el progreso de las artes industriales, de la industria y del comercio, alabando finalmente las dotes investigadoras del autor, que conjuga la teoría con la práctica, y felicitando de nuevo a la Academia por haber contado entre sus miembros (44) con un joven profesor de futuro tan prometedor

“La commission croit, d’après les essais faits sous les yeux de la Compagnie le 2 avril dernier, et le 8 du même mois, en présence de vos commissaires et de notre honorable

confrère M. Meaume, Dans le laboratoire de chimie de cette ville

» Que la liqueur dite d'épreuve et le nouvel instrument ou chloromètre, inventés l'un et l'autre par M. Houtou-Labillardière, atteindront parfaitement le but qu'il s'en propose pour mesurer le degré de pureté et de force des sels composés de calcium et de chlore provenant des fabriques, etc.

» Elle estime en outre que le chlorometre de M. Houton et sa liqueur d'épreuve sont un nouveau présent fait par la chimie à l'industrie, et dont l'application facile doit concourir aux progrès des arts industriels, des fabriques et du commerce.

» La commission, Messieurs, âpres vous avoir rendu un compte succinct mais exact de la mission dont vous l'aviez chargée, croit devoir ajouter que, dans le cours de ses expériences et de ses démonstrations, M. Labillardière l'a convaincue de plus en plus que la ville de Rouen et le département on fait en lui l'acquisition d'un vrai chimiste, d'un manipulateur habile, que sait réunir la pratique à la théorie, seul moyen de faire de bons élèves. L'Académie de Rouen n'a donc qu'à se féliciter de nouveau d'avoir admis au nombre de ses membres une jeune professeur de la plus haute espérance, et dont les talents, n'en doutons pas, concourront au perfectionnement des arts de toute espèce, qui s'exercent dans une contrée tout à la fois agricole, manufacturière et commerçante.”

Este autor (cuyo tío Jacques-Julien fue un distinguido botánico, miembro de la Academia de Ciencias), bastante desconocido, realiza contribuciones significativas a la química durante el primer cuarto del siglo XIX, aunque la abandona a los 37 años (41), al enriquecerse tras recibir una herencia familiar y tener graves desavenencias con dos de sus colegas, Payen y Gay Lussac. Julia de Fontenelle (45) publica una reseña del método, al que más tarde Payen en una reunión de la “Society Philomátique” formula una crítica, siendo defendido por Pierre Robiquet, entonces Secretario de dicha Sociedad. Las vicisitudes en torno a este tema se detallan por Garrigós Oltra et al. (43). Anselme Payen había sido introducido (46) en la química por Vauquelin, Thenard y Chewreul.

En el método de Labillardière se forma yoduro de sodio, oxidado a continuación por el ácido hipocloroso a yodato, formándose yodo en el punto final de la valoración (18), que imparte una coloración azul a la disolución.

Los datos que se conocen de la vida de Josep-François Houtou de la Billardière son escasos (41, 43, 47-49), y quizás los detalles más completos se deban a Garrigós Oltra (41). Concluye sus estudios de farmacia en París hacia 1812 (47), consiguiendo el primer premio en Química de la Escuela de Farmacia en 1813 (48). Chevalier (47) y Garrigós Oltra (41) indican que también el de Botánica. Era sobrino del sabio y naturalista botánico del mismo nombre, miembro de la Academia de Ciencias y del Instituto. Billardière, fue preparador de Dulong en la Escuela Veterinaria de Alfort (julio 1814-abril 1818), puesto en el que le sucede Jean Louis Lassaigne (1800-1859), cuyo nombre se encuentra asociado al ensayo de

identificación de nitrógeno, azufre y halógenos en compuestos orgánicos previa fusión con potasio (50), que Jacobsen en 1879 sustituye por sodio. Lassaigne se había formado en sus inicios en el laboratorio de Vauquelin, con quien había aprendido química (51).

Entre 1819 y 1821 Houtou de Labillardière es preparador de Thenard en el Colegio de Francia en París. Allí le sucede Le Canu, profesor de la Escuela de Farmacia, miembro de la Academia imperial de Medicina y del Consejo de Salubridad, competidor de Würz en 1852 por la nueva cátedra de farmacia y química orgánica de la Facultad de Medicina, plaza que consigue este último (52), en un proceso, al parecer, no del todo limpio. En Julio de 1822 Houtou de Labillardière pasa a encargarse de la cátedra de química industrial de la Facultad de Letras de Rouen (Escuela municipal de Rouen), donde le sucede Jean Girardin, también farmacéutico, gran divulgador de la ciencia química (53, 54), que llega a ser Decano de la Facultad de Ciencias de Lille. Houtou de la Billardière fue miembro de la Academia de Medicina (sección de Farmacia) (6 de septiembre de 1825).

Chevalier (47) muestra unas pinceladas biográficas, quizás confusas.

“De ce frère (F.J. Houtou la Billardière) naquit un neveu du savant, nommé aussi Jacques-Julien (1795-1867) qui fit des études à l'Ecole de Pharmacie de Paris vers 1812. Il fut reçu pharmacien en 1817; il publia quelques travaux de chimie et de pharmacie et prétendit avoir été élève du savant Gay-Lussac. Il avait obtenu au concours de l'Ecole de Pharmacie en 1813, le premier prix de Botanique et le premier prix de Chimie. Il fut candidat à un poste d'adjoint au professeur de Botanique de l'Ecole de Pharmacie de Paris, mais il n'obtint pas ce poste. Il ne figure pas sur les Registres des Archives de l'Ecole de Pharmacie. Il vint se retirer à Alençon et y mourut en 1867. Il semble qu'il n'ait pas laissé de descendants.”

Su vida personal fue complicada; su primera mujer fallece en 1823 y su hija en 1825. La hija fruto de su segundo matrimonio se casa con un comerciante de Caen y tiene tres hijos (41), lo que contradice lo indicado por Chevalier (47) al final del párrafo anterior, de que aparentemente careció de descendencia.

A Houtou de la Billardière se le deben importantes investigaciones químicas, además de las indicadas en el ámbito de la clorimetría (procedimiento de determinación de la riqueza de los cloruros de óxido, o hipocloritos, con una mezcla de yodo, almidón y carbonato de sodio en disolución). Entre su trabajos destacan los estudios sobre combinaciones de la fosfamina con el ácido iódico, sobre la esencia de la terebentina, el cánfor artificial, sobre la identidad de los ácidos sórbico y málico, y la aplicación de tinturas sobre telas de diversas materias colorantes. Inventa el llamado color solitario, que se pone de moda, y que en parte supone el origen de su fortuna.

Labillardière es el primero que constata la acción energética del agua oxigenada (descubierta por Thenard) sobre la fibra muscular, y quizás hubiera podido compartir con Pelletier y Caventou la gloria del descubrimiento de la

quinina, si la necesidad de proseguir trabajos de otro género no le hubieran impedido proseguir el curso de las investigaciones. Diseña un aparato que puede considerarse como el primer colorímetro, instrumento que figura en la exposición pública de productos de la industria francesa de 1827, y que obtiene un premio del jurado (55), instrumento que se pone en uso en varias fábricas de tintura de telas.

Químico de una gran sagacidad experimental y habilidad fuera de serie, como se desprende de los comentarios de Le Canu (49, 56) en la noticia necrológica de su muerte, y previamente en el elogio pronunciado sobre Thenard.

“Labillardière était fait pour parcourir à grands pas la carrière des sciences, s’il ne l’eût désertée jeune encore, par besoin trop exclusif du repos des champs et des joies de la famille.

Il y avait à le voir opérer, tant, entre ses doigts agiles, les appareils se montaient avec une merveilleuse prestesse, les instruments fonctionnaient avec une rigoureuse précision;

Tant ses expériences, habilement conduites, amenaient, au moment voulu, les résultats annoncés.”

La hidrología reviste una importancia fundamental, de la que se ocupan tanto los químicos como los gestores y los médicos, siendo necesario como indica el propio Gaultier de Claubry (57) 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.”

## 6. ALPHONSE DUPASQUIER

Alphonse Dupasquier (1793-1848) (Figuras 5 y 6), Prof. de Química en la Escuela de Medicina de Lyon, encargado de analizar las aguas sulfurosas de d’Allevard (Isère) advierte la posibilidad de valorar de forma rápida y exacta sulfuro de hidrógeno (gas hepático) libre o combinado, con la ayuda de una disolución valorada de iodo (58, 59) en presencia de almidón como indicador.

“L’étude approfondie que j’ai faite de la nature chimique de cette eau non thermale, comme celle d’Enghien, m’a conduit a la découverte de plusieurs faits aignes peu-être d’intéresser l’Académie des Sciences, et particulièrement à l’adoption d’une méthode d’analyse toute différente de celles employées jusqu’à à ce jour, d’un emploi infiniment plus sûr, plus facile, et d’une exactitude de résultats aussi rigoureuse qu’il soit possible de l’obtenir dans les recherches analytiques...”

Déterminer la proportion d’acide sulfhydrique, soit libre, soit combiné d’une eau sulfureuse, est une opération assez-difficultueuse et dont les résultats sont loin d’être certains...

Dans me recherches sur l’eau d’Allevard, l’incertitude de ces méthodes me faissait désirer d’en trouver une d’un emploi plus satisfaisant, lorsque, essayant comme réactif la teinture alcoolique d’iode, bien que ce moyen ne soit pas au nombre de ceux q’on emploi ordinairement, je neconnus que la décomposition de l’acide sulfhydrique par ce metalloïde était complète et instantanée, et qu’on pouvait déterminer d’une manière aussi faciles que précise le point ou la décomposition de l’acide sulfhydrique est achevée, ou l’iode ne se combine plus. Je conclu de ce fait, qu’avec une teinture dont je connaîtrait à l’avance les proportions, je pourrais savoir par la quantité d’iode employée pour saturer un litre d’eau sulfureuse, celle d’acide sulfhydrique libre ou combiné qui y était contenue.

Tout cela s’est réalisé, et, de plus, je suis parvenu à connaître la quantité d’iode employée, sans me servir de balance, au moyen d’un instrument que j’appelle sulfhydromètre...”



Figura 5. Placa de bronce: enseñanza de la química en la Martinière por Alfonso Dupásquier. Detalle del monumento erigido a iniciativa de la sociedad de antiguos alumnos de la Martinière, (inaugurado el 10 de diciembre de 1911). Plaza Gabriel Rambaud de Lyon. [http://www.visites-p.net/ville/lyon/lyon\\_036.html](http://www.visites-p.net/ville/lyon/lyon_036.html)



Figura 6. Alfonso Gaspar Dupasquier (1793-1848). Gallica: Biblipthèque nationale de France; <http://gallica.bnf.fr/>; BIU Santé, Banque d'images et de portraits. Autor de la imagen: A. Pidoux. Técnica; Litografía. Colección: Biblioteca de la Academia Nacional de Medicina.

[http://www2.biusante.parisdescartes.fr/img/?refphot=anmp\\_x14x0941](http://www2.biusante.parisdescartes.fr/img/?refphot=anmp_x14x0941)

Dupasquier (60, 61) idea el sulfidrómetro, que aprueban

con elogio Dumas y Pelouze, en un informe emitido por la Academia. El sulfidrómetro es un tubo de vidrio graduado, con un capilar adherido al fondo. La parte superior se cierra con un tapón, que al separarlo permite que la disolución fluya a través del capilar en pequeñas gotas. La concentración de yodo se ajusta de tal manera que cada graduación grande corresponde a 10 mg de yodo, y la pequeña a 1 mg de yodo. A partir de la cantidad de yodo consumido en la reacción puede calcularse fácilmente la cantidad de sulfuro de hidrógeno, ya que el mismo volumen de hidrógeno está presente en el sulfuro de hidrógeno y en el ioduro de hidrógeno.

Dupasquier (58) destaca las bondades del método

“Cette méthode d'analyse, indépendamment de ce qu'elle donne des résultats d'une exactitude rigoureuse, a encore l'avantage d'être d'une exécution si prompte, qu'on peut faire quinze ou vingt expériences en moins d'une heure, et par conséquent être bien sûr de ne pas commettre d'erreurs. Elle est aussi tellement facile à mettre pratique, qu'il nécessaire d'être chimiste pour déterminer la proportion d'acide sulfhydrique d'une en ne sera pas eau minérale tout médecin, toute personne intelligente sera apte à l'appliquer et pourra s'assurer journellement des variations survenues dans la force des eaux sulfureuses, soit par les influences atmosphériques, soit par le mélange des eaux pluviales. Entre autres avantages présente encore cette méthode, il faut ajouter qu'elle est sensible au point d'indiquer des quantités déterminées d'acide sulfhydrique dans des eaux où les réactifs connus que sont sans action. Ainsi, par exemple, j'ai déterminé la présence d'une proportion assez notable de cet acide dans un eau récemment analysée par un chimiste aussi habile que



consciencieux, et qui n'avait pu, par les moyens connus, en déceler la moindre trace, bien qu'il soupçonnât que cette eau était sulfureuse, seulement à ses qualités physiques. J'ai tenté des expériences qui mettent d'ailleurs ce fait hors de doute.”

que como hemos indicado previamente recibe los elogios de Dumas y Pelouze (62)

“Le Nouveau procédé de M. Dupasquier diffère essentiellement de tous ceux qui ont été proposés jusqu'à ce jour, et par le principe sur lequel il est fondé, et par le mode même de exécution. L'iode, que M. Dupasquier substitue aux dissolutions métalliques, est un réactif extrêmement sensible pour déceler la moindre trace de principe sulfureux, et il offre en même temps une méthode analytique aussi exacte que simple et rapide pour déterminer a proportion de ce principe dans les eaux minérales. » L'iode, en effet, décompose avec facilité, et d'une manière complète, l'hydrogène sulfuré et les sulfures pour produire de l'acide hydriodique et un iodure métallique, tandis que le soufre, isolé de l'hydrogène ou du métal au quel il se trouvait combiné, se sépare et se précipite.....

»Le *sulphhydromètre* de M. Dupasquier permettra de rectifier, nous n'en doutons pas, bien des erreurs qui ont été commises dans le dosage de l'élément sulfureux des eaux minérales; il indiquera avec certitude quelles sont les sources dans les quelles ce principe reste constant, comme il permettra de suivre avec facilité les variations qu'elles pourront présenter. Il serait bien à désirer que M. Dupasquier continuât à s'occuper d'une question si intéressante à plusieurs égards, si importante pour la thérapeutique»

Nous avons constaté la bonté de la nouvelle méthode dont la chimie est redevable à M. Dupasquier, et nous avons l'honneur de proposer à l'Académie l'insertion du Mémoire de ce chimiste distingué dans le *Recueil des Savants étrangers*.”

Dupasquier tras llevar a cabo estudios clásicos entra en una farmacia en Lyon (60), y después de algunos años de prácticas marcha a París. Allí sigue los cursos de las grandes Escuelas, centrándose en los conocimientos que le interesan, en particular de farmacia. Retoma sus estudios literarios y no deja de ocuparse de todas las ciencias que se relacionan con la medicina. De retorno a casa, sigue los cursos y la clínica del “l'Hotel-Dieu” de Lyon. Dos años después acude a la Escuela de Farmacia de París, lo que le vale el título de miembro adjunto del jurado médico del Rhône. Regresa a París una vez más con la intención de lograr el doctorado en medicina, proyecto que no tarda en realizar.

Médico del “l'Hotel-Dieu”, tras un concurso en donde logra el primer puesto (60), ejerce asiduamente estas funciones durante diez años. Pasa a ser Secretario General de la Sociedad de Medicina de Lyon, miembro y Presidente de la Academia de Lyon, del Consejo de Salubridad, y de todas las sociedades científicas de la villa. Una grave enfermedad le aleja en 1833 por un año de la práctica médica, tras lo cual resuelve dedicarse en

exclusiva a la carrera científica. Es nombrado en 1834 profesor de química de la Escuela de la Martinière, y poco después de la Escuela preparatoria de Medicina.

La posición de médico, profesor de química, le sitúa de forma natural (60) para abordar el examen de todas las cuestiones de medicina legal, el análisis de las aguas, y todo lo que se relaciona con la salud pública. Las fuentes de aguas minerales son muy abundantes en los Departamentos que rodean al Rhône, sobre todo en Isère y l'Ardèche. En 1838 la Sociedad de Medicina de Lyon nombra una comisión para examinar algunos de estos manantiales, con Dupasquier al frente como ponente. Una de estas aguas llama en particular su atención. El análisis, las propiedades, el medio de transporte y de conservación de las aguas sulfurosas de d'Allevard fue objeto de un primer informe en la Sociedad de Medicina.

En este trabajo tiene la ocasión de realizar un descubrimiento capital (59, 60, 63, 64), el de un nuevo modo de analizar las aguas sulfurosas, con la ayuda de una tintura de yodo, y de un instrumento que idea, el sulfidrómetro. Animado por este primer éxito, la hidrología llega a convertirse en el objeto de su especial atención y estudio, y consigna los resultados de sus investigaciones en un volumen que publica en 1840 con el título “De eaux de source et des eaux de rivière”, estudiadas comparativamente bajo el doble prisma de la higiene e industrial.

La enseñanza se convierte en el objeto principal de sus preocupaciones. La escuela de la Martinière, recién creada, reúne a unos 250 alumnos. Dupasquier trata de formarlos no sólo en teoría (60), sino en las prácticas de química, ya que estos alumnos iban destinados a las fábricas, talleres, e industria, con objeto de sustituir los hábitos de la rutina con los datos de la ciencia. El método de Dupasquier consistía en hacer repetir a cada alumno, de forma simultánea, la experiencia de la lección presentada en teoría. Desde el final del primer curso los alumnos manejaban los aparatos, conocían los reactivos, y ejecutaban los análisis con destreza y exactitud.

En 1843 se le concede la Legión de Honor y la Academia de Medicina (65) lo nombra correspondiente. Acomete en 1844 la empresa de publicar un Tratado de Química Industrial, empresa que deja en sus comienzos, ya que la muerte le sorprende a la edad de 55 años.

Berzelius advierte que el método de Dupasquier, aunque ingenioso, es incorrecto, ya que se forma yoduro de hidrógeno a partir del yodo en alcohol, que se disuelve en yodo formando  $\text{H}_2\text{I}_4$ . Esto es, uno de los átomos de yodo no es disponible para reacción con el sulfuro de hidrógeno. Es menester por tanto renovar con frecuencia la tintura de yodo. Para evitar este inconveniente Filhol (66) propone emplear una disolución acuosa de yodo en yoduro de potasio, en lugar de en alcohol, con lo que se obtienen resultados exactos. Ya Berzelius (67) había indicado el cloruro de sodio con tal finalidad, aunque esta sal no ofrece ventajas porque disuelve muy poco el yodo (68).

## 7. MATHURIN JOSEPH FORDOS Y AMADÉE GELIS

Los farmacéuticos Mathurin Joseph Fordos (1816-1878), Jefe del Laboratorio del Hospital “Charité” de París, y Amadée Gelis (1815-1882), fabricante de productos químicos, se especializaron (69-76) en la investigación de compuestos inorgánicos de azufre. En 1842 publican su descubrimiento del tetrionato de sodio (71)

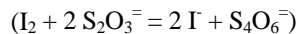
“Il existe donc un acide du soufre ayan pour formule  $S^4O^5$  (sal de bario,  $BaO S^4O^5$ , 2 HO). Cet acide, que nous nommerons *acide hyposulfurique bisulfuré*, vient compléter une série curieuse des oxacides du soufre, dans laquelle, la quantité d’oxygène restant invariable, celle du soufre augmente comme les nombres 2, 3, 4

Acide hyposulfurique	$O^5S^2$
hyposulfurique sulfuré (Langlois).	$O^5S^3$
hyposulfurique bisulfure.....	$O^5S^4$

L’acide hyposulfureux, en le représentant par  $O^5S^6$ , pourrait terminer cette série, s’il n’en était éloigné par sa capacité de saturation”.

Los hiposulfitos estaban olvidados por los químicos, hasta que M. Daguerre, emplea el hiposulfito sódico para sus curiosas investigaciones en el área de la fotografía, con lo que se despierta un nuevo interés por estos productos. Su preparación no está exenta de dificultades, y surge la incertidumbre de los fabricantes y de los usuario acerca de la composición y pureza de productos que muestran propiedades muy semejantes. Es en este escenario en el que se llevan a cabo las investigaciones de Fordos y Gelis (71) conducentes a la obtención del nuevo oxácido del azufre. Un año más tarde, Fordos y Gelis (76) muestran que dos átomos de yodo oxidan cuantitativamente dos moléculas de hiposulfito (tiosulfato) de sodio, reacción que constituye la base fundamental de la iodometría

“L’iode est sans action sur les hyposulfates mono et bisulfures; la manière dont il se comporte avec les hyposulfites est, au contraire, remarquable. Nous avons fait voir que 1 équivalent de sel absorbe exactement un  $\frac{1}{2}$  équivalent d’iode, sans qu’il se produise ni acide sulfureux, ni acide sulfurique, ni dépôt de soufre, et que le résultat de cette action est un iodore et un hyposulfate bisulfuré



Ces faits établis, il est facile d’en faire l’application soit à l’analyse des mélanges, soit à celle des composés isolés.

Supposons un mélange très-complicé, nous aurons dans la même liqueur un sulfate, un sulfite, un hyposulfite, un hyposulfate et un hyposulfate bisulfure. Voilà comment on devra opérer...”

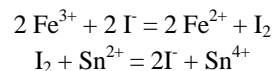
Más adelante, sustituyen el ácido arsenioso por hiposulfito de sodio en las valoraciones « chlorométriques », dado el carácter tóxico del arsénico

“Nous avons proposé en 1847 de substituer dans les essais chlorométriques du commerce, à l’emploi de la liqueur normales arsénieuse, celui d’une liqueur normale d’hyposulfite de soude en nous appuyant sur la danger auquel on s’expose en laissant dans les ateliers une substance aussi vénéneuse que l’arsenic.”

Fordos estudia farmacia en París, aprobando el examen de internado en 1838, dirigiendo a lo largo de su carrera los servicios farmacéuticos de tres hospitales municipales de París: Midi (1841-1842), Saint-Antoine (1842-1859) y Charité (1859-1878). Fue Vicepresidente de la Sociedad Química de París (1855), y Caballero de la Legión de Honor (1864). Amadée Gelis, hijo de farmacéutico, estudia en la Escuela Superior de Farmacia de París, realizando el concurso al internado en 1837. En 1841 se convierte en preparador de Balard en el Colegio de Francia. La amistad de Fordos y Gelis, condujo a una colaboración científica fructífera (77). Gelis deja su nombre a un medicamento ferruginoso a base de lactato de hierro puesto a punto con uno de sus compañeros de residencia (hospitalaria) Lean-Louis-Armand Conté; las famosas grageas de Gelis y Conté. Fordos y Gelis son cofundadores de la “Société d’Emulation pour les Sciences Pharmaceutiques”. Gelis hizo después carrera en la industria química, instalando una fábrica de productos químicos en Villeneuve-la-Garenne, cerca de París. Fordos ha contribuido con estudios sobre los aspectos de la salud relacionados con la toxicidad del plomo (77). Fordos y Gelis son además famosos porque recomiendan el uso de una disolución acuosa de auro-tiosulfato sódico para fijar negativos fotográficos (78).

## 8. ADOLPHE FERDINAND DUFLOS

Adolphe Ferdinand Duflos (1802-1889), farmacéutico alemán nacido en Francia, determina hierro iodométricamente en 1845, por adición de yoduro de potasio a la disolución de Fe(III), valorando a continuación el yodo liberado con una disolución patrón de cloruro de estaño(II). Un litro de la disolución patrón contiene un equivalente (peso atómico) de estaño (5,90 g), consumiendo 12,5 g de yodo; esto casi se trataba de una disolución normal en el moderno sentido de la palabra (18). Si se formulan las ecuaciones



como los pesos fórmulas del yodo y del estaño son 129,9 y 118,71, respectivamente, 5,935 g de estaño se corresponden con 12,70 g de yodo.

Duflos, nacido en una localidad de Francia, Artenay, asistente de farmacia, director de una factoría química en Breslau, llega a ser director del Instituto de Farmacia de la Universidad de Breslau primero, y después, profesor asociado de química farmacéutica en 1842, y “full Professor” en 1859 (79). Es autor de numerosos trabajos relacionados con la química analítica, química farmacéutica y toxicología. Su libro químico-boticario “Theorie und Praxis der in pharmazeutischen Laboratorien vorkommenden pharmazeutisch-technisch- und analytisch-chemischen Arbeiten” (6ª Ed. 1880), fue considerado durante mucho tiempo como el mejor trabajo práctico publicado en lengua alemana sobre química farmacéutica para uso en laboratorios de farmacia.

Gaultier de Claubry (80) idea un método iodométrico para la determinación de estaño, independientemente del de Duflos. En este método, el estaño se disuelve en ácido

clorhídrico, se reduce con hierro o zinc, y el Sn(II) formado se valora con una disolución alcohólica de yodo, usando almidón como indicador. Durante la reducción preliminar, arsénico, antimonio, plomo, mercurio y cobre se precipitan en estado elemental, eliminándose así su interferencia.

## 9. COMENTARIOS FINALES

La volumetría emerge con fuerza a lo largo del siglo XIX, y su popularidad se deriva de la facilidad de aplicación y sencillez con respecto a la gravimetría, contribuyendo a resolver problemas en el ámbito de la industria y de la salud pública. El círculo de influencia de la volumetría se circunscribe originalmente a autores franceses apareciendo gradualmente en escena otros que cursan estudios en Francia, y que a su regreso implantan los nuevos métodos. El papel jugado por los farmacéuticos en la creación y desarrollo del análisis volumétrico en general y de los métodos iodométricos de análisis volumétrico en particular, es relevante, en diferentes países y en diferentes entornos, jugando un papel decisivo en la puesta a punto y desarrollo de los métodos.

## 10. REFERENCIAS

- Asuero AG. Los halógenos ¿materia mineral farmacéutica?. *An Real Acad Nac Farm* 2008; 74(1): 51-64.
- Rabiant J. Les halogènes: des découvertes de pharmaciens. *Ann Pharm Franç* 2008; 66(1): 45-9.
- Damiens MA. Halogènes et Composés Oxigènes du Chlore. *Memoires de Scheele, Berthollet, Gay Lussac et Thenard, H. Davy, Balard, Courtois, H. Moissan, Millon, Gauthier-Villard*. Paris: 1938.
- Fors H. *Mutual Favours, The Social and Scientific Practice of Eighteenth-Century Swedish Chemistry*. Uppsala: PhD Thesis, Uppsala University 2003.
- Tourade G. Bernard Courtois (1777-1838) et la Découverte de l'Iode (1811). Paris: Académie des Sciences, Arts et Belles-Lettres de Dijon, Vigot Frères 1921.
- Revue d'Histoire de la Pharmacie Numéro Spécial, Centenaire de la mort d'Antoine-Jérôme Balard (1802-1876) et cent cinquantième de sa découverte du brome 1977; 23: 1-96.
- Viel C. Henri Moissan, pharmacien, premier Français prix Nobel de Chimie 1852-1907. Paris: Pharmthèmes 2006.
- Flahaut J. Henry Moissan, un chimiste prestigieux. *Ann Pharm Franç* 2008; 66(1): 39-44.
- Aterman A. A historical note on the iodine-sulphuric acid reaction of amyloid. *Histochem* 1976; 49(2): 131-43.
- Colin JJ, Gaultier de Claubry HF. Mémoire sur les combinaisons de l'iode avec les substances végétales et animaux. *Ann Chim Phys* 1814; 90: 87-100.
- Le Moan G. L'enseignement de la toxicologie a Paris dans le cursus des études pharmaceutiques. *Rev Hist Pharm* 1984; 72(262): 319-26.
- Henry W. *Éléments de Chimie Expérimental*. Traduit de l'anglais par H.F. Gaultier-Claubry, 6<sup>ème</sup> Ed. (dedicated a Dalton) (I II). Paris: Chez Magimel, Libraire pour l'art militaire 1812.
- Gaultier de Claubry HF. Recherches sur l'existence de l'iode dans l'eau de la mer, et dans les plantes qui produisent la soude de varech, et analyse de plusieurs plantes de la famille des algues. *Ann Chim* 1815; 93: 75-110; 113-37; también publicado en Paris: l'Imprimerie de Feugueray 1815.
- Viel C. Justus von Liebig, étudiant à Paris (novembre 1822-avril 1824). *Act Chim* 2001; 1: 44-9.
- Berman A. Gaultier de Claubry, Henri-François. En *Dictionary of Scientific Biography*. Vol. 5. New York: Charles Scribner's Sons 2008: pp. 197-298.
- Maar JH. Justus von Liebig, 1803-1873. Parte 1. Vida, personalidad, pensamiento. *Quimica Nova* 2006; 29(5): 1129-37.
- Briand J, Chaudé E, Gaultier de Claubry HF. *Manuel Complet de Médecine Légale*. 7<sup>ème</sup> Ed. Paris: Bernard Neuhaus 1863.
- Szabadváry F. *History of Analytical Chemistry*. Yverdon, Switzerland: Gordon and Breach 1992.
- Gaultier de Claubry HF. Eloge de M.E. Robiquet, prononcé a la séance de l'Ecole de Pharmacie, le 14 novembre 1860. *J Pharm Chim* 1861; 39: 5-33.
- Bertomeu Sánchez JR, Nieto Galán A Eds. *Chemistry, Medicine and Crime. Mateu J.B. Orfila (1787-1853) and his time*. Sagamore Beach, MA: Science History Publication 2006.
- Brock WH. Justus von Liebig, The Chemical Gatekeeper. Cambridge: Cambridge University Press 1997; 2002.
- Roth E. Highlights in the history of analytical chemistry in France. En *Euroanalysis VI. Reviews on Analytical Chemistry*. Roth E Ed. Paris: les éditions de physique 1988: pp. 1-27.
- Grandeau DL. Banquet des chimistes. *Revue des cours scientifiques de la France et de l'étranger* 1867; 4: 395-400.
- Browne CA. The "Banquet des chimistes" Paris, April 22 1867. *J Chem Educ* 1938; 15(6): 253-9.
- Lockemann G, Oesper RE. Friedrich Stromeyer and the history of chemical laboratory. *J Chem Educ* 1953; 30(4): 202-4.
- Stromeyer. Ein sehr empfindliches Reagens für Jodine, aufgefunden in der Stärke (Amidon). *Ann Phys* 1815; 1: 146-52.
- Raspail FV. Développement de la fécule dans les organes de la fructification des céréales, et analyse microscopique de la fécule, suivie d'expériences propres à en expliquer la conversion en gomme. *Ann Sci Nat* 1825; 6: 224-39; 384-427.
- Duclaux E. Sur l'iodure d'amidon. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 1872; 74: 533-4.

29. Béchamp A. Sur la coloration de l'amidon par l'iode. *J Pharm Chim* 1855; 28: 303-6.
30. Béchamp A. Note sur la coloration de l'amidon par l'iode. Méthode analytique pour retrouver la fécule lorsque sa présence est masquée par certaines substances organiques. *J Pharm Chim* 1855; 27: 406-13.
31. Teitelbaum RC, Ruby SL, Marks TJ. On the structure of starch iodine. *J Am Chem Soc* 1978; 100(10): 3215-7.
32. Teitelbaum RC, Ruby SL, Marks TJ. A resonance Raman/iodine/Mossbauer investigation of the starch-iodine structure. Aqueous solution and iodine vapor preparations. *J Am Chem Soc* 1980; 102(10): 3322-8.
33. Trifonov DN, Trifonov VD. Como Fueron Descubiertos los Elementos Químicos. Moscú: Ed. Mir 1984: pp. 111-2.
34. Weeks ME. Discovery of the elements. *J Chem Educ* 1956; 1: 747-55.
35. Fontani M, Costa M, Orna V. *The Lost Elements, The Periodic Table's Shadow Side*. Oxford: Oxford University Press 2015.
36. Dann GE. Contribution of Martin Heinrich Klaproth to the development of chemistry. *Pharmazie* 1953; 8(9): 771-9.
37. Kirschke M. Liebig, his university professor Karl Wilhelm Gottlob Kastner (1783-1858) and his problematic relation with romantic natural philosophy. *Ambix* 2003; 50(1): 3-24.
38. Hoppe G, Damaschun F, Wappler G. An appreciation of Martin Heinrich Klaproth as a mineral chemist. *Pharmazie* 1987; 42(4): 266-7.
39. Rocke AJ. *The Quiet Revolution: Herman Kolbe and the Science of Organic Chemistry*. Berkeley: University of California Press 1993.
40. Schütt HW. *Elhard Mitscherlich, Prince of Prussian Chemistry*. Washington, DC: ACS 1997.
41. Oltra LG. François Joseph Houtou de Labillardière (1796-1867): a case of desertion in nineteenth-century chemistry. *Ambix* 2005; 52(2): 159-73.
42. Oltra LG. Aproximación bio-bibliográfica a la figura de François Joseph Houtou de Labillardière (1796-1867). *Farmacéutico, químico, naturalista, terrateniente y político*. Actes de la VII Trobada d'Història de la Ciència i de la Tècnica (Coords. Ortiz JB, López PB, Aguilar RP). Barcelona: 2002; 2003: pp. 533-44.
43. Oltra LG, Verdu CM, Nadal GB. The contributions of Payen and Labillardière to the development of colorimetry. *Bull Hist Chem* 2001; 26(1): 57-65.
44. Houtou-Labillardière. Sur un nouveau moyen de mesurer la force des matières employées dans le blanchiment eu général, et sur la composition du chlorure de chaux sec. *Précis Analytique des Travaux de l'Académie Royale des Sciences, des Belles-lettres et des Arts de Rouen, pendant l'année 1824; 1825*: 74-83.
45. Julia de Fontenelle JSE. Nouveau chloromètre. *Extrait. J Chim Méd Pharm Toxicol* 1826; 2(3): 130-1; *Finge Bemerkungen ufre ein chlorometer*. *Dingler's Polytechnische Journal* 1826; 21: 263-5.
46. Wisniak J. Anselme Payen. *Educ Quím* 2005; 16(4): 568-81.
47. Chevalier A. Un grand voyageur naturaliste normand: J.-J. La Billardière (1755-1834). *Revue internationale de botanique appliquée et d'agriculture tropicale* 1953; 33(365-366): 97-124.
48. Dillemann G. Les médailles récompenses des étudiants en pharmacie lauréate aux concours des prix. 2<sup>e</sup> pâtie: les prix de l'Ecole de Pharmacie de Paris (1804-1841). *Rev Hist Pharm* 1985; 73(265): 166-82.
49. Le Canu. *Souvenirs de M. Thenard, lus en séance de rentrée à l'Ecole de pharmacie, le 11 novembre de 1857*. Paris: Typographie de Mme Ve Dondey-Duprè 1857.
50. Lassaigne. Mémoire sur un procédé simple pour constater la présence de l'azote dans des quantités minimales de matière organique. *Compt rend* 1843; 16: 387-91; *Nachweisung äufserst geringer Mengen Stickstoff in organischen Materien*. *Annalen* 1843; 48: 367-8.
51. Wisniak J. Jean Louis Lassaigne. *Revista CENIC de Ciencias Biológicas* 2014; 45(2): 119-30.
52. Rocke AJ. *Nationalizing science, Adolphe Wurtz and the battle for French chemistry*. Cambridge, MA: The MIT Press 2001.
53. Bidois A, Soulard F. Entre sciences et industrie chimique: la carrière provinciale de Jean-Pierre-Louis Girardin (1803-1884), savant, enseignant et vulgarisateur. En *Espaces de l'enseignement scientifique et technique, acteurs, savoirs, institutions XVII<sup>e</sup>-XX<sup>e</sup> siècles*. d'Enfert R, Fonteneau V Eds. Paris: Herman 2011: pp. 119-29.
54. Tétry A. Girardin (Jean-Pierre-Louis) 1803-1884. En *Dictionnaire de bibliographie française, Tome XVI*. Prevost M, D'Amat R, de Morembert T Ed. Paris: Letouzey et Aná 1982-1955: pp. 396-7.
55. Henry fils O. Description d'un colorimètre, et moyen de connaître la qualité relative des indigos et d'autres matières colorantes, par M. Houtou-Labillardière, professeur de chimie à Rouen. *J Pharm Sci Access* 1827; 13: 610-3.
56. Le Canu. *Souvenirs de M. Thenard, lus en séance de rentrée à l'Ecole de pharmacie, le 11 novembre de 1857*. Paris: Typographie de Mme Ve Dondey-Duprè 1857.
57. Gaultier de Claubry H. De la détermination dans les eaux naturelles ou minérales, des proportions des acides carbonique ou sulfhydrique libres ou combinés aux bases. *J Pharm Chim* 1861; 43: 167-73.
58. Dupasquier A. Nouvelle méthode d'analyse des eaux sulfureuses, l'iode réactive de l'acide sulfhydrique, sulfhydromètre. *Ann Chim Phys* 1840; 73: 310-5.

59. Dupasquier A. New method of analysing sulphurous waters. Iodine as a test for hydro-sulphuric acid-sulfohydrometer. *Chemist* 1840; 1: 330-1.
60. Dupasquier A. Histoire chimique, médicale et topographique de l'eau minérale sulfureuse et de l'établissement thermal D'Allevard (Isère). Paris: J-B. Baillière Libraire 1841.
61. Dupasquier A. Mémoire sur la construction et l'emploi du sulfydromètre, contenant tous les détails nécessaires pour procéder à l'analyse des eaux sulfureuses au moyen de l'iode, Balliere. Informado en el Instituto -Academia de Ciencias- por Dumas MM, Pelouze, 1841.
62. Dumas, Pelouze, Rapport sur une nouvelle méthode d'analyse des eaux minérales sulfureuses, proposée par M. Dupasquier, professeur de chimie a l'Ecole de Médecine de Lyon et a l'Ecole Lamartinière, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 1841; 13: 333-5.
63. Dupasquier A. Notice sur l'eau sulfureuse d'Allevard, Isère; sur sa conservation et les avantages de son emploi dans la pratique médicale. Lyon: Imprimerie de Gabriel Rossary 1838.
64. Dupasquier A. New method of analysing sulphurous waters, and the reaction of iodine with sulphydric acid. *Am J Pharm* 1842; 13: 82-3.
65. Bonnet MA. Eloge d'Alphonse Dupasquier. Paris: Imprimerie de León Noitel 1849.
66. Filhol E. Recherches sur les eaux minérales de Bagnères-de-Luchon. *J Pharm Chim* 1850; 18: 177-86; Note sur la sulfhydrométrie. *J Chim Méd* 1852; 8: 579-84.
67. Berzelius. Rapport annuel sur les progrès de la chimie. 1842: t. II, p. 88.
68. 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.
69. Fordos J, Gelis A. Analyse des composés oxygénés du soufre. *Ann Chim Phys* 1843; 8: 105-10.
70. Fordos J, Gelis A. Deuxième Note sur l'analyse des composés oxygénés du soufre. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 1847; 625-626; *Ann Chim Phys* 1848; 22: 60-6.
71. Fordos J, Gelis A. Mémoire sur un nouvel oxacide de soufre. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 1842; 15: 920-3; *Ann Chim* 1842; 6: 484-93; *J Pharm Chim* 1843; 3: 100-9.
72. Fordos J, Gelis A. Note sur la chlorometrie 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. *Chemist* 1855; 25: 147-9.
73. Fordos J, Gelis A. Note sur les moyens de reconnaître la présence de l'acide sulfureux dans les produits du commerce. *J Pharm Chim* 1843; 3: 109-12.
74. Fordos J, Gelis A. Nouveau Mémoire sur les acides du soufre. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 1847; 25: 623-5; *Ann Chim Phys* 1848; 22: 66-84.
75. 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.
76. Fordos J, Gelis A. Second mémoire sur les combinaisons du soufre et de l'oxygène. *Ann Chim Phys* 1843; 346-54.
77. Berman A. Fordos Mathuring-Joseph. En *Dictionary of Scientific Biography*. Vol. 5. New York: Charles Scribner's Sons 2008; pp. 72-3.
78. Devaux G. De la photographie à la chrysothérapie: le sel de Fordos et Gelis. *Rev Hist Pharm* 1999; 87(323): 347-54.
79. Wikipedia. Adolph Ferdinand Duflos. [https://de.wikipedia.org/wiki/Adolph\\_Ferdinand\\_Duflos](https://de.wikipedia.org/wiki/Adolph_Ferdinand_Duflos)
80. Gaultier de Claubry. Dosage de l'étain par les volumes. *J Chim Méd Pharm Toxicol* 1846; 2: 36-7.