

L'ANALISI MICROQUÍMIC QUALITATIU ⁽¹⁾

DEDICAT, en l'exercici de la meva professió, a l'execució d'anàlisis químics, no és d'estranyer que ben aviat fes coneixença amb aquesta nova modalitat de la Química. Haig de confessar que, de bell antuvi prenguí amb cert recel els seus procediments. Estava convençut que si s'havien obtingut bons resultats en molts casos, aquests eren, més aviat, fruit de la gran habilitat dels mestres que s'hi dedicaven que de la bondat mateixa dels mètodes emprats. Era del parer que els mètodes de la Microquímica, en lloc de fer més planera la tasca, en realitat només havien de constituir un nou entorpiment.

Amb la familiarització, degut a la meva curiositat, amb els mètodes pràctics emprats en els exercicis microquímics, ben aviat deguí variar el concepte que d'ells m'havia format en els primers moments.

Efectivament, si bé el treballar amb quantitats de substància molt petites és, a primera vista, una dificultat més a vèncer, les propietats en què es tonamenta per a arribar a les conclusions dels problemes posats a la seva resolució tenen unes característiques tan pronunciades i tan inconfusibles, apareixen sempre tan constants, que aquella dificultat queda completament desvirtuada. A mida que hom es practica, i l'aprenentatge no és pas llarg, en aquesta mena de treballs, hi pren més i més interès, puix es convenç que es tracta d'un poderós auxiliar per a les noves recerques.

Cal tenir en compte, també, que els treballs sobre petites quantitats de substància no és imposat, solament, per l'aplicació dels mètodes microquímics, sinó que, moltes vegades, aquesta condició l'imposa la realitat. Aquesta darrera situació és, certament, l'originària dels nous mètodes. Tant en els treballs d'Histologia, vegetal o animal, com en l'estudi de minerals en quant pertoca a la determinació de les espècies químiques que els constitueixen, és forçós fer l'experimentació amb molt poca quantitat de material. De vegades, la mateixa raó econòmica serà la qui aconselli emprar aquests micromètodes. Aquestes raons que, com he dit, han es-

¹ Conferència donada per l'autor a la "Societat de Química de Catalunya" el 24 de març de 1931.

tat, en realitat, les fonts de la Microquímica, han donat lloc a què no solament hagi estat possible l'estudi de la matèria en aquestes condicions, sinó que, també, han lograt la preferència sobre molts dels altres mètodes macroquímics pels molts avantatges i seguretat en el treball.

A mida que els investigadors han anat recollint llurs dades en aquesta mena de recerques, s'ha anat dibuixant la nova branca de l'anàlisi química i avui podem dir que comença a constituir un nou cos de doctrina i ben aviat se la podrà considerar com un tot orgànic independent.

Permeteu-mé que abans de passar a l'exposició dels seus principis fonamentals en faci una mica d'història.

H. BEHRENS refereix a HARTING i BORICKY el començ d'aquesta disciplina. L'obra d'HARTING sobre el microscopi aparegué en 1866 i conté la descripció d'alguns precipitats cristallins, entre ells el guix i el fluosilicat sòdic. El treball de BORICKY aparegué onze anys més tard i es reportà, principalment, a l'acció del fluorhídric, clor, sulfur amònic i fluosilícic sobre els minerals; féu la descripció dels productes resultants, especialment dels cristallins i acompanyà la representació gràfica d'aquests. Com a conclusió, recomanava especialment el fluorhídric per a la investigació d'una sèrie de metalls.

Entre altres investigadors citarem A. HELWIG amb els seus treballs sobre la sublimació dels alcaloides i l'emprament del microscopi per a llur diferenciació, publicats en 1864 i 1865. REINSCH, amb els seus treballs sobre reconeixement i diferenciació de la sílice, alúmina i terres del berili, de l'àcid bòric, àlcalis i altres metalls per mitjà del microscopi, publicats en 1881.

Aug. STRENG que publicà unes reaccions microquímiques en 1898, O. LEHMANN, K. HAUSHOFFER, CLEMENT i RENARD.

Cal citar, també, els treballs de Th. G. WORMLEY compresos en una obra "La Microquímica dels verins", publicada en 1867 i apareguda a Filadèlfia.

El pas més gran en anàlisi qualitatiu es deu a H. BEHRENS, qui féu de les seves investigacions l'objecte d'una sèrie de publicacions, als començos de l'any 1880, en les quals donava els principis fonamentals d'aquella tècnica.

BEHRENS, amb les seves investigacions, aspira a obtenir la màxima sensibilitat, rapidesa i seguretat com a punts fonamentals.

Posteriorment, veiem a N. SCHOORL que es refereix principalment a la sensibilitat (1907). Cal, també, citar HEMMES amb els seus treballs sobre l'anàlisi microquímic dels vidres.

Apareixen, també, treballs d'A. KROG, sobre microanàlisi dels gasos;

de DONAU, amb els seus "Mètodes de treball en microanàlisi"; de DUBSKY, en el seu "Microanàlisi elemental de les substàncies orgàniques"; Ivar BANG, aplicant els mètodes a la determinació quantitativa dels components de la sang; PINCUSSEN estenen-los a altres investigacions clíniques.

Cal consignar com una obra de la més alta importància, la de F. PREGL "El Microanàlisi orgànic quantitatiu", i, també, els nombrosos treballs i publicacions de F. EMICH sobre Microquímica, en els quals empra els mètodes des de l'anàlisi qualitatiu i quantitatiu a la determinació de les constants físico-químiques.

A. MAYERHOFER en treu partit per a la investigació de les impureses i identificació de les espècies farmacèutiques.

Citarem, també, els estudis de TUNMANN i HANS MOLISCH sobre microquímica en les plantes.

Molts dels treballs precedents han estat publicats en "Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden", de E. ABDERHALDEN.

Davant d'aquesta aportació de dades experimentals, que abasten gairebé tot l'extens domini de l'anàlisi químic, podem considerar ja l'anàlisi microquímic com un conjunt doctrinal característic, que constitueix una nova branca.

Anem, ara, a exposar-ne els seus principis fonamentals; ens referirem, especialment, a l'anàlisi qualitatiu i deixarem de banda l'anàlisi quantitatiu i la determinació de les constants físicoquímiques.

L'anàlisi qualitatiu té per objecte resoldre el següent problema: Donada una substància o barreja de substàncies, descobrir i comprovar els components químics que la constitueixen, espècies o elements. També pot tenir per objecte: donada una substància, descobrir en ella la presència d'altres i conèixer, aproximadament, la proporció en què hi entren. La precisió en aquest darrer extrem no pertany, realment, a l'anàlisi qualitatiu, sinó al quantitatiu; però per experiència sabem tots que en anàlisi ordinari el resultat de les observacions indica ja, d'una manera aproximada, si la substància o substàncies acompanyants es troben en gran o petita quantitat en el problema proposat.

Una vegada davant del problema, l'anàlisi quantitatiu procedeix pels mètodes dits de via seca i via humida. Entre els primers, hi enclou la volatilització, formació de sublimats, desprendiment de gasos per escalfament, aparició o variació de coloracions, preparació de perles i coloració de la flama.

En quant a la via humida, comprèn la solubilitat o insolubilitat en els diferents reactius químics, la formació de precipitats i característiques d'aquests com l'especte, coloració i comportament amb els diferents reactius

i, també, l'aparició o canvis de coloració per efecte dels diferents reactius o variació de temperatura.

L'anàlisi microquímica aprofita els mateixos procediments; però solament fa servir aquelles reaccions d'alta sensibilitat amb característiques molt pronunciades. A més, introdueix un nou procediment, i és el de l'evaporació per obtenir residus cristallins, en els quals observa les característiques cristal·logràfiques i òptiques dels cristalls obtinguts. No cal dir com aquesta forma de reconeixement eixampla enormement el seu camp d'acció, car són rares les substàncies que en evaporar les seves solucions no adoptin a l'estat sòlid una forma cristallina.

Com sigui que l'anàlisi microquímica aprofita totes aquelles reaccions que ofereixen una gran sensibilitat, és punt fonamental, dins d'aquesta disciplina, precisar el concepte de sensibilitat.

En aquesta mena d'investigacions, partim ja, des del primer moment, d'una petítíssima quantitat de substància, p. e., d'1 a 2 mil·lígrams a l'estat sòlid o d'uns 5 a 10 mmc a l'estat líquid.

El concepte de sensibilitat es defineix com la mínima quantitat de substància amb què es verifica la reacció perquè siguin recognoscibles les seves característiques. En realitat, la quantitat de substància mínima indispensable per a aquell reconeixement és major que la corresponent al concepte enunciat. Així, p. e., provocant la cristallització d'un cos i observant al microscopi, ens trobarem que s'hauran format un cert nombre de cristalls sencers i al mateix temps un cert nombre de fragments. Si les característiques de reconeixement es basen en l'observació dels cristalls sencers, els fragments no seran recognoscibles. Ara bé; la quantitat de matèria per a formar els cristalls sencers és, evidentment, inferior a la que s'haurà invertit per a formar aquells més els fragments. En aquest exemple, la sensibilitat teòrica seria la corresponent a la primera quantitat de matèria i la sensibilitat pràctica la total.

D'aquí EMICH dedueix els dos conceptes de sensibilitat i els defineix dient que *sensibilitat teòrica* és aquella mínima quantitat de substància amb què és possible fer el reconeixement i *sensibilitat pràctica* la mínima quantitat de substància amb què és fàcilment recognoscible la reacció.

En l'exemple emprat, la sensibilitat teòrica és la quantitat de matèria que constitueix els cristalls sencers i pràctica la quantitat de substància amb què s'han format els cristalls i fragments.

Davant d'aquest fet, es comprèn fàcilment com poden estar allunyades una sensibilitat de l'altra. En tota reacció microquímica es dona, ordinàriament, la sensibilitat pràctica i ve expressada en mil·lèsimes de mil·lígram que gràficament es representen amb la lletra *gamma* minúscula.

La determinació de la sensibilitat d'una reacció microquímica es practica prenent dissolucions de diferent concentració i aquella més diluïda amb què pot verificar-se còmodament la reacció dona el límit de sensibilitat. De vegades, però, els resultats no són directament comparables, puix que poden dependre del nombre de gotes emprades o de l'evaporació que hagin pogut experimentar les substàncies abans de practicar l'anàlisi.

Per obtenir la màxima sensibilitat i amb ella la màxima seguretat en la identificació de substàncies, s'han de tenir en compte, en primer lloc, aquelles reaccions que proporcionen cristalls majors, encara que siguin en petit nombre, ço que permetrà emprar petits augments en el microscopi i, per tant, màximes condicions de visualitat en el camp d'observació.

Un altre dels factors que contribueixen a facilitar la bondat d'una reacció, és la seva poca solubilitat i el major volum molecular dels productes de reacció. La màxima sensibilitat requereix la màxima concentració del reactiu. Per això serà, també, convenient que la solució del problema sigui el més concentrada possible, evaporant-la, en part, si és convenient.

En el possible, el reactiu no s'usa més que a l'estat sòlid. Això permet guardar el reactiu en millors condicions de puresa i permet seguir en moltes ocasions la marxa de la reacció al microscopi. Aquesta circumstància és precís aprofitar-la en certes ocasions, car en alguna reacció sol succeir que el mateix excés de reactiu faci desaparèixer el resultat de la reacció. Així, p. e., en la investigació dels iodurs pel nitrat potàssic, l'excés de nitrós que es produeix redissol el iode que s'ha format en el primer moment. La reacció es practica com segueix: Sobre un portaobjectes es posa una gota de la solució de iodur, s'hi afegeix una gota de sulfúric bastant diluït, s'afegeix després un granet de fècula de patata i, per fi, amb l'espàtula de platí, es posa un granet de nitrit potàssic en una vora de la gota i en contacte amb ella. Es produeix en els primers moments iode lliure que colora en blau el granet de fècula. La reacció es segueix molt bé al microscopi, però al final l'excés de nitrós que es va formant arriba a dissoldre tot el iode que s'ha alliberat i desapareix la coloració blava del midó.

Tots sabem que molts reactius guardats en flascó de vidre i a l'estat líquid s'alteren per l'acció d'aquest o, al menys, s'impurifiquen fàcilment. Si el reactiu és sòlid, aquesta alteració és molt menys important. A més, el disposar de reactiu sòlid té el gran avantatge de què en introduir-lo en la gota que s'examina produeix per difusió una gradació de concentracions que afavoreix molt les condicions de formació dels cristalls, gradació que, de vegades, és necessària.

Quines són les sensibilitats a què s'arriba amb l'anàlisi microquímica?

Ordinàriament són molt altes. En citarem algunes com a exemple. El ferro assajat en forma de blau de Berlín permet ésser descobert amb tota seguretat amb un augment de 70 quan n'hi han 2 milionèssimes de mil·ligram. En anàlisi corrent, s'arriba a una centèssima de mil·ligram. És a dir, que amb microanàlisi, arribem a una sensibilitat 500 vegades superior. El plom, amb la reacció del nitrit triple, ja és descobert quan n'hi han poc més d'una centmil·lèssima de mil·ligram.

En l'assaig per luminescència del bismut, s'arriba a descobrir una deu-milionèssima de mil·ligram. El magnesi, a 5 centmil·lèssimes de mil·ligram per la reacció del fosfat amònic magnèsic.

Cal tenir en compte, també, un altre concepte importantíssim, anomenat el *límit de separació*. Consisteix en la mínima quantitat de substància que acompanyant a una altra, amb prèvia separació, o sense ella, permet ésser reconoscible. La sensibilitat en aquest sentit ha estat estudiada detingudament per SCHOORL.

Aquest punt és de màxima importància, per quant és molt corrent trobar juntes varies substàncies i ho és més, encara, des del punt de vista de reconeixement d'impureses. Precisament hi han elements que en presència de certs d'altres modifiquen la seva sensibilitat, ja perquè l'element que acompanya destorba la reacció, ja perquè una determinada reacció s'efectua de la mateixa forma pels dos elements, ço que dificulta la seva diferenciació pràctica.

L'anàlisi microquímica dóna preferència entre els mètodes d'investigació a la formació de substàncies cristal·lines, amb característiques cristal·logràfiques i òptiques ben marcades. Això no és pas difícil d'obtenir en la majoria dels casos.

Podria fer-se l'objecció que la determinació de característiques cristal·logràfiques i òptiques suposa una preparació especialitzada en aquesta mena de treballs. Res més lluny del fet experimental. Les característiques cristal·logràfiques a observar es refereixen, gairebé únicament, a la determinació del sistema cristallí, quasi mai a l'espècie cristal·logràfica. FUCHS-BRAUN han dreçat unes taules molt senzilles que permeten fer aquesta determinació amb gran facilitat. Es basen en la figura geomètrica aparent del cristall, figures cúbiques, rectangulars, exagonals, ròmbiques, etc., que combinen amb les propietats òptiques, fàcilment determinables amb la llum polaritzada, tals com la isotropia o anisotropia (unirefringència o birefringència), l'extinció recta o oblíqua, el dicroisme i les figures d'interferència. De vegades, cal completar amb la determinació del signe òptic del cristall per mitjà de la làmina de guix.

Totes aquestes determinacions són fàcilment executables quan es dis-

posa d'un bon microscopi, que avui ja poden trobar-se equipats amb els corresponents nicols polaritzants, que s'adapten fàcilment al tub, sense necessitat d'adquirir un microscopi petrogràfic. El mateix estoig que porta els nicols conté, també, la làmina de guix per a la determinació del signe òptic.

Un altre dels sistemes que s'apliquen consisteix en la preparació de fils amb diversos reactius, els quals, en contacte amb el líquid problema, sofreixen certes modificacions, fàcilment recognoscibles amb pocs augments.

Les filtracions necessàries s'efectuen en tubets construïts en el mateix laboratori; però en la generalitat dels casos, la separació del líquid del precipitat s'efectua per centrifugació, eliminant els líquids mares amb un sifonet o una pipeta capillars de fàcil maneig.

Les evaporacions s'efectuaran, moltes vegades, damunt dels mateixos portaobjectes que es sotmeten, després, a l'observació microscòpica.

La sublimació es practica, també, sobre d'un porta-objectes, damunt del qual se'n posa un altre, que per ésser més fred recull el sublimat.

Els desprendiments gaseosos s'efectuen en l'anomenada cambra de gasos, enginyós dispositiu construït amb peces de vidre fàcils d'obtenir i que permet fer actuar el gas que es desprèn sobre les gotes de reactiu col·locades en un porta-objectes superior.

DELS APARELLS UTILITZATS EN L'ANALISI MICROQUÍMIC QUALITATIU

Hem fet, no fa gaire, les indicacions corresponents a l'ús del microscopi com a peça indispensable per a l'anàlisi microquímica. Ha d'estar proveït de sistema polaritzant i làmina de guix. En algunes ocasions, sempre que l'experimentació requereixi pocs augments, l'observació podrà efectuar-se amb el comptafils o lupa de butxaca.

És molt recomanable disposar d'un equip binocular. Moltes de les reaccions observades amb aquest dispositiu permeten observacions que no són possibles en visió monocular. A més de descansar en alt grau l'òrgan visual, donen a les preparacions un bell aspecte.

En quant a la il·luminació de què cal disposar per a l'observació microscòpica, direm que és suficient la llum natural, o bé l'artificial amb condensador o un petit arc elèctric.

Els porta-objectes han d'ésser de vidre de bona qualitat. Quan cal escalfar-ne algun, s'acostuma a partir-lo en tres parts al seu llarg, amb el que s'obtenen, aleshores, tres portes amb llargada molt accentuada en relació a l'amplada. L'escalfament s'ha de fer sempre amb la màxima sua-

vitat. Cal disposar, també, d'algun porta de quars, que suporta millor les variacions de temperatura. També es disposa d'alguns que han estat vernissats amb bàlsam del Canadà-xilol i assecats després.

Els tapa-objectes, que poques vegades es fan servir com a tals, s'utilitzen, però, molt com a portes per a efectuar-hi una sèrie de reaccions. Llur poc gruix els afavoreix extraordinàriament.

Cal estar proveït d'uns quants fils de platí, d'unes dècimes de mm de gruix i uns pocs centímetres de llarg. Alguns tenen l'extrem en forma d'anella i serveixen per a prendre les gotes de reactiu. Altres tenen l'extrem acabat en espàtula i són a propòsit per a reactius sòlids. El material de platí es completarà amb unes petites làmines sobre de les quals es solen efectuar algunes reaccions i culleretes que serviran de petits gresolets.

La instal·lació del Laboratori comprèn, a més, uns quants vidres de rellotge, capsuletetes, pipes capil·lars, pinces i sifons capil·lars, la microcambra per als gasos que ja hem citat més amunt, un microdessecador que no es diferencia dels dessecadors ordinaris més que en les seves reduïdes dimensions.

Els tubs d'assaig poden ésser grans i petits. Ordinàriament, tenen una capacitat de pocs cc; per a treballs ordinaris es fabriquen tubs de vidre fàcilment fusible i per a altres treballs més delicats es disposa de tubets de quars. Les vores dels tubs han d'ésser amples.

També es recomanen tubs que presenten una mena d'estrangulament en la seva meitat i altres d'estirats o afilats, que s'han d'obtenir amb cert compte, per tal que la part estreta no impedeixi la separació del precipitat que s'hi dipositi per centrifugació. Aquests tubs tenen l'avantatge de poder ésser examinats directament al microscopi, sense necessitat de retirar el residu o precipitat que continguin. La dificultat, aleshores, pot referir-se a la neteja. Moltes vegades serà preferible, però, llençar el tub i emprar-ne un de nou.

L'escalfament dels tubs es practica, ordinàriament, en banys a propòsit i algunes vegades és permès fer-ho a petita flama directa. També poden utilitzar-se uns blocs de coure o d'alumini calents que porten uns forats a propòsit per a col·locar aquells.

Hem dit, també, que s'ha de disposar d'una centrífuga. N'hi ha prou amb una de senzilla, com p. e., la que es fa servir en anàlisis clínics, rodada a mà o bé amb un petit motor elèctric.

Amb aquest utilitatge n'hi ha prou per efectuar la majoria de reaccions microquímiques. No és, doncs, gaire complicat.

En quant als reactius, hem de dir que cal guardar-los en petits flascons

i sempre que sigui possible es tindran a l'estat sòlid, pels molts avantatges que presenten en aquesta forma.

Els reactius emprats en Microquímica són els mateixos de l'anàlisi ordinari. N'hi han alguns, comptats, que no s'han utilitzat en aquests mètodes i ho són bastant en els procediments microquímics. Aquests són el clorur de rubidi, de cesi i el nitrat de tali. Amb tot, no són difícils de trobar.

Els reactius sòlids es col·loquen en flascons de vidre de color fosc, de pocs centímetres cúbics de capacitat i boca ampla, amb tap esmerilat. Els líquids es guarden en flascons de 100 cc, amb doble tap, o sigui tap i campana. Alguns d'ells serà de quars i el fluorhídric es tindrà en flasconet de cautxú. L'aigua destil·lada és preferible conservar-la en flascons d'estany.

Els reactius gaseosos s'obtenen en lloc d'en un aparell de Kipp en aparells més senzills de fàcil construcció, la descripció dels quals es troba en tots els tractats de Microanàlisi. Són molt pràctics, per quant solament es necessita una petia corrent gaseosa.

Quan es voldrà comparar un cert preparat acabat d'obtenir amb un altre de preparat precedentment, caldrà haver guardat amb les degudes condicions aquest darrer. A més, aquestes preparacions a conservar poden ésser molt útils en les investigacions judicials. Permeten, també, la seva projecció. Serà, doncs, molt convenient disposar d'una sèrie, encara que sigui reduïda.

Cal donar menys valor a les mostres obtingudes artificialment que a les obtingudes per anàlisi, puix aquestes presenten més bé totes les disposicions i detalls.

Com que moltes de les reaccions microanalítiques donen per resultat uns cristalls i aquests s'observen col·locats en un portaobjectes, serà molt a propòsit conservar-los en aquest mateix lloc.

EMICH dona diversos procediments per a protegir aquests preparats. En molts casos, és suficient guardar la gota que conté la preparació, de manera que no es pugui evaporar.

Molts dels mètodes de preparació permeten, també, fotografiar el producte amb molta comoditat.

Quan les micromostres s'han de refredar, pot utilitzar-se el clorur d'etil o bé barreges frigorífiques com el iodur potàssic, nitrat amònic i el sulfocianur amònic en aigua al 5 per 100.

L'ús dels filaments preparats amb diversos reactius (filaments de seda, llana, cotó, asbest, etc.) queda reduït a un dels dos mètodes. O bé s'im-

pregna el fil amb el reactiu (seda tornasolada, fil de cúrcuma, fil sulfurat) i una vegada sec s'introdueix en el líquid problema, o bé es fa actuar primerament el líquid sobre el fil i després s'hi fa actuar el reactiu. També poden obtenir-se coloracions directes sobre el fil, tal com succeeix amb l'àcid pícric sobre el fil de seda.

El fil sulfurat troba, també, un llarg empleu en microanàlisi, puix la sensibilitat de molts sulfurs i la comoditat en el maneig d'aquesta forma de reconeixement són un factor decisiu. Les observacions dels fils preparats es fan a uns augments de 200 amb il·luminació per condensador i diafragma obert.

Les coloracions de la flama tenen, també, un bon camp d'aplicació. No en farem menció especial per quant ja per anàlisi ordinari tenim idea de l'alta sensibilitat a què arriben.

Citarem, però, com a indicadíssims els assaigs dels halògens pel procediment de BEILSTEIN, a base de l'òxid de coure, per a descobrir-los en les substàncies orgàniques.

De tot l'anteriorment exposat es desprèn que l'execució de l'anàlisi microquímic no presenta dificultats insuperables. Amb relativament poc material es pot portar a terme la majoria dels assaigs necessaris en problemes corrents d'anàlisi. Gràcies a la seva alta sensibilitat, a la gran rapidesa amb què poden practicar-se les operacions—rapidesa, però, discutida per alguns autors, principalment pels que recomanen la separació prèvia dels elements a fi d'obtenir la màxima seguretat en les conclusions—a la petita quantitat de substància requerida pel treball, la petita despesa que representa en reactius i aparellatge, no dubto que l'anàlisi microquímic arribarà a obrir-se pas definitivament i han d'ésser molts els que es dediquin a aquesta nova modalitat de recerques, tant més indispensables quan encara hi han al present moltes regions inexplorades.

Sigui'm permès citar algunes de les reaccions pròpies d'aquest mètode analític com a complement d'aquest treball.

Per al plom hi ha la reacció del nitrit triple de plom, coure i potassi. La sensibilitat arriba a la centmil·lèsima de mil·ligram. En l'argent, hi ha la del clorur d'argent, or i rubidi. Per al mercuri, la del sulfocianat de cobalt i mercuri; per a l'antimoni la del iodur d'antimoni i cesi i la del tartrat d'antimoni i bari; per a l'estany, la del clorur d'estany i cesi i per al bismut la del clorur de bismut i cesi, així com la combinació del bismut amb l'urotropina i la reacció de luminescència de DONAU, aplicable, també, al manganès; la diciandiamidina de níquel per a aquest element, etc.

No he de ponderar la importància dels procediments aplicats a l'estudi analític dels metalls rars, car per la seva mateixa condició poden gairebé ésser estudiats únicament quan es disposa de petites quantitats.

Entre alguns treballs realitzats entre nosaltres he de fer menció de les microfotografies obtingudes pel meu bon amic Sr. J. UHTHOFF en l'estudi dels compostos orgànics, publicades a *Química e Indústria*, núm. 7, referents a la dinitrodifenilamina, tetranitrodifenilamina i tetranitroanilina.

HERMENEGILD BACH