

# CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES JUS D'AGRUMES

par E. BELTRAN

et

R. ROUGIEUX

Docteur ès Sciences-physiques

Licencié ès Sciences

Professeur à l'Institut agricole  
d'Algérie.

Ingénieur I.A.A.

---

La connaissance de certaines données physico-chimiques des jus de fruits peut présenter beaucoup d'intérêt, au point de vue agricole et commercial.

Nous pensons que ces éléments, doivent, dans une certaine mesure, aider à l'examen cinétique des phases de leur maturation physiologique.

Nous pensons aussi que ces moyens précis et rapides, se prêtant à des microdéterminations, s'ajouteront à l'ensemble des critères scientifiques utilisés pour le contrôle commercial de la maturité des fruits.

Nous traiterons, successivement, en laissant de côté nombre de commentaires théoriques classiques, des recherches poursuivies à l'aide des courbes d'équilibre acido-basique des jus, et de leur conductibilité.

## **Equilibre acido-basique des jus d'oranges**

La littérature internationale contient peu de renseignements précis, de mesures, sur cette question. Par ailleurs, les déterminations de cette nature réalisées dans de nombreux centres d'études biologiques pour l'examen des différents milieux vivants, et les travaux réalisés à l'Institut Agricole d'Algérie sur les sèves, nous ont encouragés à entreprendre cette recherche.

Les jus d'agrumes, présentent une complexité réelle. La réparti-

tion des substances minérales, organiques, ionisables, non dissociées, colloïdales s'y réalise de façon embrouillée. C'est, en définitif, un milieu hétérogène, dans lequel, au cours du métabolisme de la fructification et de la maturation peuvent intervenir des foules de composés, dont certains sont très fugaces. L'examen d'un jus de fruit mûr, ou considéré comme tel, ne peut pas se simplifier outre mesure, et se réduire à la demi-connaissance de caractères simplistes.

L'étude des courbes de neutralisation de ces jus nous a conduit à une analyse qualitative et pré-quantitative d'un certain nombre des principaux composés définis de ces milieux biologiques.

La méthode utilisée s'inspire des procédés classiques. Les pH sont déterminés par l'électrode à antimoine opposée à un élément de comparaison au chlorure mercureux-chlorure de potassium saturé.

Les jus d'agrumes subissent, très rapidement, l'action de l'air. Le climat chimique de ces milieux évolue dans le temps. A titre d'indication qualitative sur le phénomène, il nous a été donné de suivre le potentiel rédox des jus abandonnés à l'air libre. On assiste à une chute de la valeur de ce potentiel, qui, dans les douze premières heures passe, en moyenne, de 140 à 80 m.mv. Puis, la chute se ralentit. Après 60 heures, on atteint 5 mmv. Parallèlement, l'observation du pH, montre une décroissance rapide, qui porte, en 3 heures, le pH de 3,7 à 3,4. Par la suite, on note une valeur assez stable, de l'acidité libre, tout au moins dans un intervalle de temps de plusieurs heures. Le rH du jus baisse donc, pour aller, assez vite, vers une valeur asymptotique voisine de 17. Cet équilibre, est ensuite détruit, par l'évolution des fermentations.

Ces mesures sont en accord avec les connaissances admises sur les rH des moûts fermentescibles, qui d'ordinaire, s'échelonnent dans l'intervalle de 15 à 17, comme le signalent plusieurs chercheurs, tels Hartong <sup>(1)</sup>, de Clerck <sup>(2)</sup>, Van Laer <sup>(3)</sup>, Segard <sup>(4)</sup>, Garino-Canina <sup>(5)</sup>.

Nos courbes de titration ont été réalisées à l'abri de l'air, à l'aide du dispositif donné par la figure 1.

L'orange est coupée transversalement, le jus en est extrait dans un presse-fruits. On filtre, le plus rapidement possible, à la trompe, sur creuset filtrant en verre d'Ina 2 G 3. On prélève 20 cc. de

jus que l'on introduit dans le flacon F. On amène le joint J de l'électrode de référence E au contact de la surface libre du jus. Par le tube d'amenée A, on introduit de l'azote purifié par passage sur

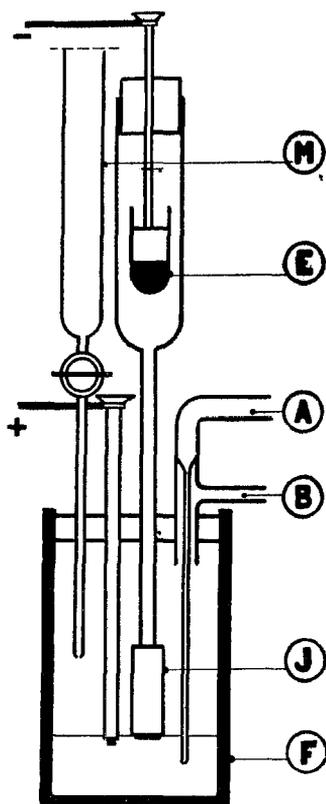


Figure 1

*Dispositif électrométrique utilisé pour nos courbes acido-basiques et établies à l'abri de l'air.*

pyrogallol et acide sulfurique. Après barbotage dans le jus, le gaz ressort par B, puis traverse un laveur à acide sulfurique, formant fermeture hydraulique du montage. L'électrode de référence E (pole négatif) et l'électrode d'antimoine (pole positif) sont reliées aux bornes d'un potentiomètre de précision au 1/20 de millivolts. Les forces électromotrices repérées sont de l'ordre de 200 millivolts. Nos chiffres ne sont pas entachés d'erreur plus grande que le millièrne.

On fait tomber, goutte à goutte, à l'aide de la micro-burette M, la soude N/10 ou l'acide N/10. Après introduction d'un volume connu d'acide ou de base, on fait passer, pendant quelques instants, le courant d'azote, qui homogénise le milieu. Puis la lecture est faite, à l'équilibre. La courbe de titration d'un jus comprend deux parties, l'une acide, l'autre alcaline, sur des prises d'essai de 20 cc., conservées à l'abri de l'air. Le tableau 1, résume nos résultats. La représentation graphique conduit à la figure 2.

Nous avons figuré deux courbes. La courbe n° 1, correspond aux valeurs numériques moyennes de la titration d'orange mûre ; la courbe n° 2 est simplement localisée à la titration alcaline d'un jus d'orange très éloignée de sa maturité.

L'examen de ces courbes montre un certain nombre de paliers, parallèles à l'axe des volumes de réactif ajouté. Ces paliers caractérisent des régions où l'équilibre acido-basique du milieu en expérience aboutit à un tamponnage, plus ou moins net. Théoriquement ces paliers définissent les régions de courbe dans lesquelles

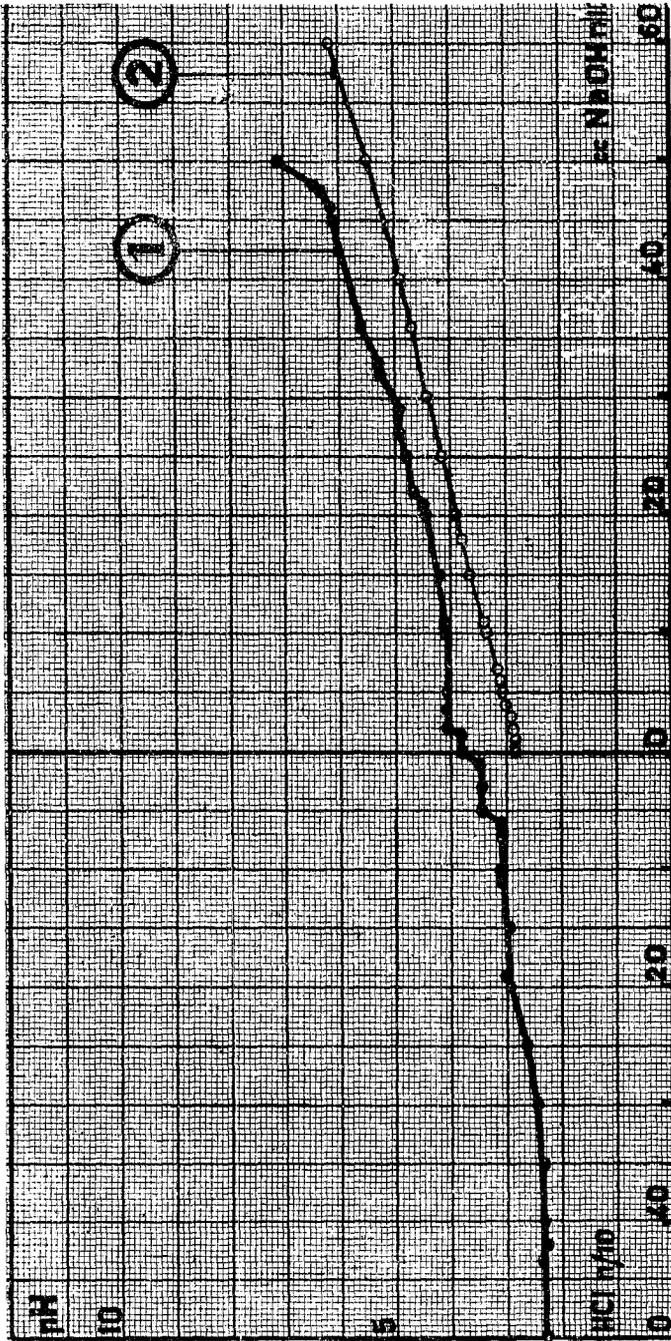


Figure 2

Curves d'électrotitration des jus d'oranges.

TABLEAU I

(Résumé de quelques résultats)

**Orange mûre**

(Courbe 1, de la figure 2)

**Orange aigre**

(Courbe 2, de la figure 2)

Titration acide HCl N/10		Titration alcaline NaOH N/10		Titration alcaline NaOH N/10	
cc. ajoutés	pH	cc. ajoutés	pH	cc. ajoutés	pH
0	3,80	0	3,80	0	2,82
1,5	3,47	1	3,81	2	2,90
2	3,45	3	4,05	5	3,08
10	3,10	5	4,05	10	3,35
20	3,08	6	4,45	15	3,63
21	3,09	7	4,47	20	3,90
25	2,95	15	4,79	25	4,15
29	2,63	20	4,95	30	4,40
32	2,45	25	5,24	40	4,90
36	2,30	30	5,60	50	5,46
45	2,30	40	6,15	60	6,11
50	2,30	50	7,10	70	9,34

le coefficient angulaire de la tangente  $dpH/dv$ , est nul. Nous avons fait ce calcul. La courbe de la figure 3, résume ce travail.

Comme on le voit, le jus d'orange mûre, met en évidence, par ce procédé, une douzaine de paliers, dans la région des pH acides. Par contre, le jus d'une orange aigre, à une allure beaucoup plus régulière, et ne présente pas autant de régions tampons.

On obtient, de la sorte, un spectre véritable des régions tampons du jus. Il est alors possible de le comparer à un spectre théorique qui indiquerait, par exemple,

les  $pK$  des dissociations différentes des principaux acides organiques. Notre examen s'est alors limité à la gamme des pH comprise entre 2 et 7. Le tableau II, mentionne nos résultats. On y rencontre 11 bandes, numérotées de 1 à 11, parmi lesquelles 8 d'entre elles correspondent aux  $pK$  successifs de la première fonction de l'acide citrique (3,08), de la première fonction de l'acide malique (3,46), de l'acide lactique (3,81), de la seconde fonction de l'acide tartrique (4,05), de la seconde fonction de l'acide malique (4,46), de l'acide citrique (4,75) et (6,41).

On peut même, en première approximation, estimer que la longueur du palier sur la courbe de neutralisation est, toutes choses égales, proportionnelle à la concentration en substance correspondante. Ce procédé nous a permis de dresser le spectre de la figure 4,

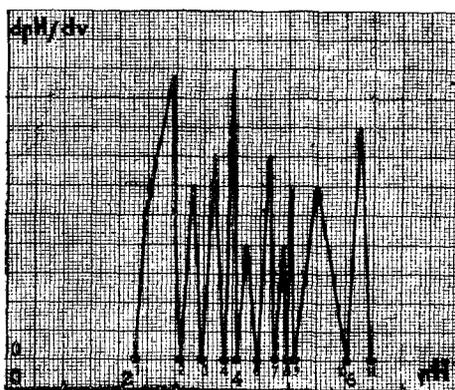


Figure 3  
Courbe des coefficients tampons déduite de la courbe 3 de la figure 1.

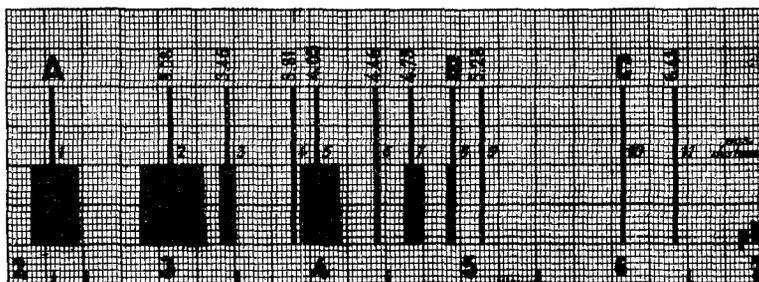


Figure 4  
Spectre des régions tampons du jus d'orange.

TABLEAU II  
Spectre acido-basique du jus d'orange.

N° des bandes tampon	pH	Largeur de la bande, proportionnelle à la concentration	pK connus	Acide correspondant
1	2,30	10		A
2	3,08	14	3,08	Acide citrique (1)
3	3,46	4	3,46	Acide malique (1)
4	3,80	1,5	3,81	Acide lactique
5	4,05	8	4,05	Acide tartrique (2)
6	4,46	1	4,46	Acide malique (2)
7	4,74	4	4,75	Acide citrique (2)
8	4,93	2		B
9	5,24	1	5,23	Acide succinique
10	6,15	1		C
11	6,40	1	6,41	Acide citrique (3)

où l'on voit successivement les différents pH tampons du jus, et où on a indiqué, par des rectangles noirs, les proportions des différentes substances. Cette figure montre bien que c'est l'acide citrique (3,08 — 4,75 — 6,41) qui est en plus grande proportion. Mais, il est bon de noter la présence des acides tartriques (4,05), malique (3,46 — 4,46) qui existent en quantité intéressante, et dont

la somme équivaut sensiblement à la teneur en acide citrique. Nous retiendrons également la présence, en quantité moins importante, des acides lactique et succinique (5,23). Ce dernier, a peut-être, une existence moins précisée que les précédents. Enfin, nous avons mis en évidence les bandes A (2,30), B (4,93) et C (6,15) qui n'identifient pas d'acides connus. Elles doivent correspondre, probablement, à des équilibres complexes amino-acides. (a).

Nous venons d'indiquer les différents acides organiques du jus, d'orange considérée mûre et marchande. Nous nous proposons, maintenant, de rechercher, sous quelles formes existent ces composés, et plus particulièrement l'acide tartrique, l'acide malique et l'acide citrique.

A cette fin nous adoptons un procédé biophysique classique. Celui-ci représente, dans le plan, l'état d'un acide pur en présence d'une base en fonction de l'acidité ionique d'une part, de l'acidité chimique de l'autre. On sait, en effet, que l'acidité chimique doit intervenir à côté de l'acidité ionique dans la recherche des caractères d'équilibres d'un mélange d'acide et de base. Du reste, ces deux notions ne peuvent, ni se confondre, ni s'exclure<sup>(6)</sup>. Au contraire, elles fournissent un couple d'éléments qui permet de donner plus de signification à la notion d'acidité d'un milieu. Du point de vue théorique il sera possible d'établir des relations mathématiques, plus ou moins approximatives entre les données chimiques résultant d'une titration à la burette et basées sur l'équivalence, et les mesures physico-chimiques d'activité ionique. Mais le procédé plus direct, plus naturel, nous a semblé être la méthode graphique, qui consiste à établir expérimentalement les courbes caractéristiques de la neutralisation de différents acides par une base déterminée.

Les calculs donnant une relation entre la composition chimique et le pH peuvent se conduire, simplement, à partir de l'équation classique du coefficient de dissociation en fonction du pH et des constantes d'équilibres ioniques. Mais, en plus de la rapidité d'emploi de

---

(a) La connaissance des bandes de neutralisation peut aider à la résolution de certains problèmes pratiques. C'est ainsi, par exemple, que la floculation des matières protéiques s'effectue d'ordinaire au voisinage d'une valeur caractéristique du pH (point isoélectrique). Or, dans les régions A, B, C qui précèdent, on se trouve dans des zones d'incertitude chimique qui ne nous paraissent pas complètement étrangères aux équilibres protéiniques ou colloïdaux du système, et aux points isoélectriques eux-mêmes.

la méthode graphique expérimentale, il convient de signaler avec Vlès <sup>(7)</sup> « que toute la physico-chimie théorique des solutions est actuellement construite comme si l'eau était un solvant constant et passe-partout, alors que bien des propriétés de ces solutions doivent être directement commandées par des variations de la constitution de l'eau ». Malgré les recherches de Thomson <sup>(8)</sup>, Ramsay et Shields <sup>(9)</sup>, Rontgen <sup>(10)</sup>, Gillet <sup>(11)</sup>, Guye <sup>(12)</sup>, Van Laar <sup>(13)</sup>, Sutherland <sup>(14)</sup>, De Heen <sup>(15)</sup>, Armstrong <sup>(16)</sup>, Bousfield et Lowry <sup>(17)</sup>, J. Duclaux <sup>(18)</sup>, il semble bien que l'eau, le liquide banal, constitue un des systèmes les plus complexes avec lequel le chimiste doive se mesurer.

De là, le chemin graphique expérimental que nous avons suivi, et qui tiendra compte, dans une certaine mesure, des incertitudes théoriques.

On utilise une solution N/10 d'acide citrique pur. On neutralise 10 cc. de cette solution par des volumes successifs de soude N/10. On prend, après chaque volume de soude versé, le pH d'équilibre. La courbe de neutralisation est alors construite en portant en ordonnées les pH, en abscisses les indices d'acidité du milieu. L'indice d'acidité  $i = a/b$ , est le rapport du volume d'acide N/10 (a) au volume de soude N/10 (b) qui a été versé. Par ce procédé on met en évidence et la composante chimique et la composante physico-chimique de l'acidité. Le point N (voir figure 5), a pour abscisse l'indice d'acidité chimique  $i = 1$ , il correspond à la neutralité chimique 10 cc. de soude N/10 sont versés dans 10 cc. d'acide citrique N/10. L'ordonnée du point N est égale à pH 7, c'est-à-dire à la neutralité ionique. La verticale du point N partage le plan en deux régions : une zone d'acidité chimique à gauche, une zone d'alcalinité chimique à droite. L'horizontale du point N coupe le plan en une région inférieure, où les pH sont inférieurs à 7, et par conséquent, une zone d'acidité ionique. La zone supérieure correspond à l'alcalinité ionique.

Le tableau n° III résume les mesures correspondantes à la neutralisation des solutions décimolaires d'acides citrique, malique et tartrique. Sur le graphique de la figure 5, on a dessiné, en fonction des indices d'acidité  $i$ , les courbes de neutralisations 1, 2, 3, correspondant à l'acide citrique, malique, tartrique.

TABLEAU III  
Courbes de neutralisation des solutions N/10 d'acides purs.  
Prise d'essai : 10 cc. de solution

CC. Soude O.1N	Ac. citrique	Acide malique	Acide tartrique
0	2,32	2,48	2,34
0,5	2,47	2,63	2,39
1	2,71	2,81	2,48
2	3,14	3,15	2,72
3	3,61	3,44	2,95
4	4,10	3,72	3,16
5	4,52	4,01	3,40
6	4,94	4,35	3,62
7	5,38	4,64	3,85
8	5,84	4,96	4,07
9	6,41	5,35	4,37
10	9,54	6,10	4,79
11	10,48	10,4	9,24
12	11,10	11,4	10,57
16	12,30	12,30	12,30

Ces diagrammes d'acides organiques peuvent être obtenus et dessinés, une fois pour toute, à une température déterminée. Chacun d'entre eux, quel que soit l'acide auquel il se rapporte, peut être utilisé comme une table à double entrée et permettre la résolution de problèmes pratiques. On pourra, rapidement, étant donnée la constitution chimique d'une solution en déduire le pH. Inversement, connaissant le pH, déduire la constitution chimique.

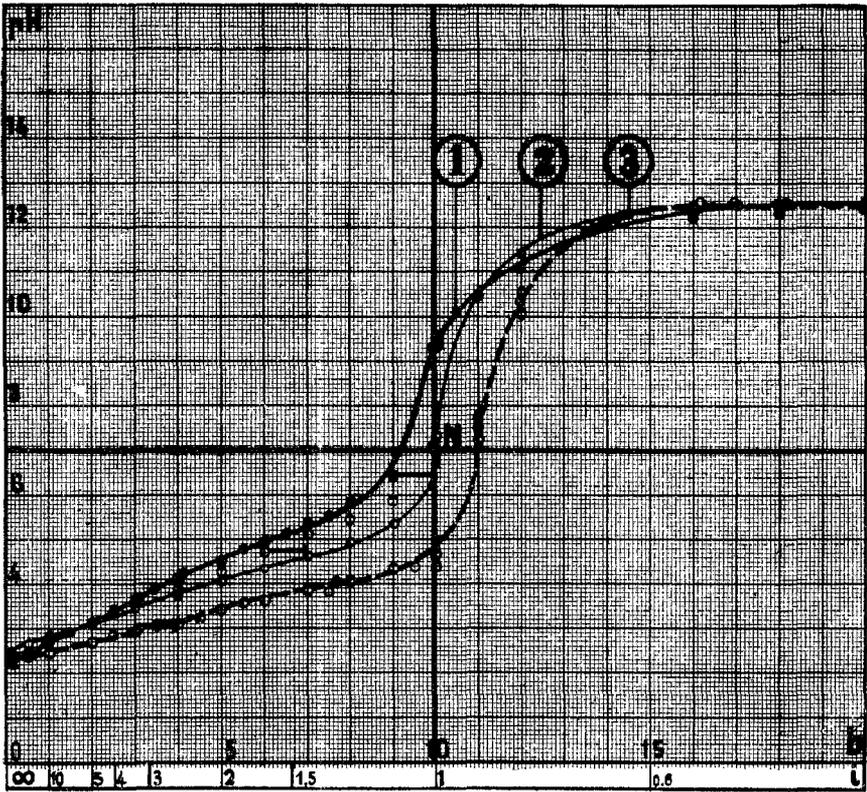


Figure 5

*Courbes donnant les pH des solutions aqueuses d'acide citrique (1), malique (2) et tartrique (3) en fonction des indices d'acidité chimique.*

Dans un milieu biologique complexe, on admet que chaque acide se met en équilibre acido-basique avec le bilan alcalin. Connaissant la valeur du pH du milieu, et en ce qui concerne les acides citrique, malique et tartrique, les courbes de la figure 5, vont donner l'indice d'acidité du liquide par rapport à chacun de ces acides. Pour une

orange bien mûre (OFALAC) le pH du jus est de 3,80. En regard de cette valeur on lit les indices d'acidité citrique 10/3 ; malique 10/3,5 ; tartrique 10/5,6. Si on compare ces valeurs à celles des différents sels de ces acides on trouve alors que dans le jus d'orange il y a 90 % de l'acide citrique salifié sous forme de citrate monobasique, et 10 % d'acide citrique libre. L'acide malique ( $i=2,94$ ) existe à raison de 70 % sous forme salifiée (malate mono) et 30 % d'acide malique libre. Enfin, l'acide tartrique ( $i = 1,81$ ) est complètement salifié. Mais sous deux formes : 90 % environ se trouve sous forme de tartrate monobasique et 10 % sous forme de tartrate bibasique.

### Conductibilité des jus

La maturité commerciale d'une agrume est un complexe physiologique. On doit, pour son évaluation, tenir compte d'un grand nombre de facteurs. On doit s'inquiéter des conditions commerciales de transport, de conservation du fruit. Il convient aussi de satisfaire le goût de la clientèle, variable avec les collectivités. Il est, en somme, difficile de définir, pour une orange des constantes mesurables. Néanmoins, on met en œuvre, à l'Étranger, en France, ce que l'on a convenu d'appeler l'indice de maturité du fruit. C'est le rapport de l'extrait soluble total à son acidité citrique. L'extrait soluble total est déterminé par lecture sur densimètre, suivie de l'application de corrections données par des tables numériques spéciales. L'emploi du densimètre nécessite une quantité notable de liquide. De plus, comme la composition physique d'un jus d'orange varie d'une orange à l'autre, d'une fraction d'orange à une autre fraction, il est difficile d'utiliser le densimètre pour l'examen d'un fruit. De même, les coefficients de correction que l'on peut appliquer, n'ont du reste, aucun caractère spécifique, pour une orange étudiée. Enfin, l'acidité citrique résulte d'un titrage alcalimétrique à la burette, le résultat étant exprimé en acide citrique <sup>(19)</sup>.

On a aussi, dans le commerce de certains fruits, un coefficient de maturité, défini par Kling et Demese <sup>(20)</sup>. C'est un indice qui a été proposé par ces savants pour les jus de tomates. On exprime le rapport des matières réductrices, exprimées en glucose anhydre, et dosées par la méthode G. Bertrand, à l'acidité.

L'une et l'autre de ces méthodes ont donné des résultats con-

venables pour le commerce ainsi qu'il résulte des travaux de G. Chevalier <sup>(19)</sup>.

Nous avons pensé que les mesures physiques de pH et de conductibilité des jus pouvait aboutir à une forme nouvelle d'un indice de maturité.

Soit l'indice de maturité commerciale

$$I = \text{Extrait soluble total/acidité citrique} \quad (1)$$

Dans le jus d'orange on rencontre des ions, des molécules non dissociées, des colloïdes. Le milieu se compose d'éléments dissociés électrolytiquement et d'éléments non ionisés. L'extrait soluble total de la formule <sup>(1)</sup> précédente, rappelle, une grande, si ce n'est la majeure partie des substances non dissociées du milieu (colloïdes, sucres, protides). Plaçons dans le milieu deux électrodes de platine platiné, identiques, circulaires. Nous délimitons un cylindre de jus dont on peut alors déterminer la résistance électrique R. Cette résistance sera, en première approximation proportionnelle au rapport des substances non ionisées aux substances dissociées, et si C représente la concentration en substances non dissociées ; si I représente la concentration ionique du milieu, on pourra écrire

$$R = K \frac{C}{I} \quad (2)$$

Nous avons vu que, dans les jus d'agrumes, une grande partie des ions possibles provenait de la dissociation des acides organiques présents. La concentration ionique I du milieu dépend donc du pH, et si on applique les résultats classiques sur la dissociation des acides organiques (acides faibles), on peut écrire, à une approximation du premier ordre près que l'ionisation I est proportionnelle à la valeur du pH du jus.

$$I = K' \text{pH} \quad (3)$$

on obtient alors

$$R = \frac{K}{K'} \cdot \frac{C}{\text{pH}} = A \cdot \frac{C}{\text{pH}} \quad (4)$$

et enfin

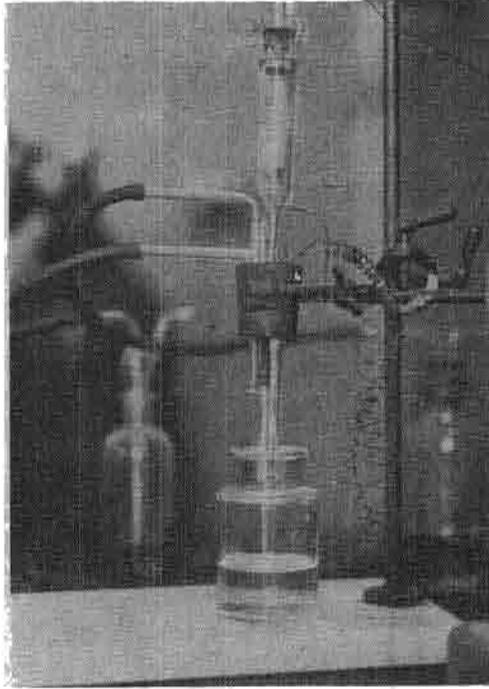
$$R \cdot \text{pH} = A \cdot C \quad (5)$$

Si on considère le bilan ionique d'un jus de goût commercial standard, il sera possible d'obtenir pour le produit R pH une valeur d'ensemble, qui peut, caractériser un indice de maturité.

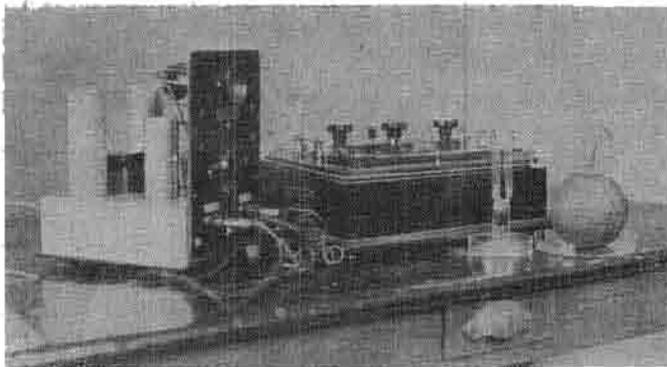
En résumé, il suffira, par ce procédé, de prendre une orange de variété bien connue, de s'accorder sur sa maturité, puis déterminer son pH et la résistance ohmique R avec une cellule de dimensions déterminées et étalonnée.

Nous avons utilisé une cellule où les électrodes de platine sont des disques circulaires de 15 mm. de diamètre, distants de 3 mm. On utilise un volume de jus d'environ 5 cc. La cellule placée dans le jus filtré, et à 20°C, est associée à un pont de conductibilité.

Les mesures de conductibilités au laboratoire utilisent d'ordinaire une balance électrique (point de Kolhsrauch) alimentée en alternatif. Dans la position d'équilibre du dispositif, le courant qui circule dans la diagonale du pont passe par un minimum. L'appareil détecteur est un téléphone. L'utilisation de ce montage prévoit, obligatoirement, un transformateur de fréquences atteignant les zones audibles. On y arrive, soit en partant d'une source continue et d'un vibreur ; soit en utilisant les oscillations entretenues d'un kénotron. Dans un cas comme dans l'autre, l'oreille intervient. Les mesures peuvent être très fines. Mais il convient d'assurer une alimentation alternative bien définie, et on ne peut travailler dans le bruit <sup>(21)</sup>. Dans nos mesures, nous avons remplacé le téléphone, par un voltmètre de zéro, un « null indicator ». En principe, il s'agit d'un indicateur visuel du type trèfle cathodique ou « œil magique » des postes de T.S.F. Après quelques tâtonnements et après avoir essayé un premier dispositif déficient, nous avons eu des indications très précieuses pour ces montages, de la part de M. le Professeur Vérain, de la Faculté des Sciences d'Alger. Il nous a permis d'expérimenter, sur nos liquides, un trèfle cathodique qu'il a réalisé depuis déjà pas mal de temps. Sur ses bienveillantes et cordiales indications nous avons alors transformé notre installation, et nous avons obtenu un voltmètre de zéro donnant toute satisfaction. Le zéro du trèfle cathodique se voit très facilement. Les mesures de conductibilité se font, dans le bruit, rapidement, avec précision. La fréquence d'alimentation de la balance électrique est celle des 50 périodes ordinaires de l'alternatif d'éclairage. Elle convient bien pour les jus que nous avons observés. Si une légère polarisation se produit, elle n'atteint pas sensiblement la précision moyenne de nos mesures. Nous pensons qu'il y a là un procédé extrêmement comode et rapide des mesures de résistivités des liquides biologiques.



*Dispositif d'électrotitration.*



*Boîtier de conductibilité et « null indicator » à brosses cathodiques.*

TABLEAU IV

ORANGES	R	pH	log (R pH)	Goût, maturité conventionnelle
Valencialate	49	3,75	2,264	mûre
Centeniale	60,5	4,17	2,401	bien mûre
Blida	42,5	4,20	2,251	mûre
Washington Navel	44,2	3,30	2,278	mûre
Valencialate	48	3,50	2,225	moins mûre
Blida	41	4,0	2,214	moins mûre

Avec *notre cellule*, et autant que nous ayons pu apprécier au goût la maturité des fruits étudiés, nous avons appliqué la formule <sup>(5)</sup>. La lecture de R, au pont, équipé par le dispositif à trèfle, se fait en quelques minutes. Le pH est pris à la quinhydrone sur ionomètre de précision F. M. Lautenschlager. L'opération dure au total 10 minutes. Elle permet d'étudier le quart d'orange. Le tableau IV résume nos résultats.

En terminant signalons que les méthodes de conductibilité, de mesure électrométrique des pH, se font avec des appareils qui peuvent être construits à *peu de frais* et que l'emploi de la méthode indiquée peut permettre la recherche sur le *fruit lui-même* avec usage de *micro-cellule* et de *micro-électrode*.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. D. HARTONG. — *Washenschr. Branerci*, t. LI, n° 52, p. 409, 1934.
- (2) J. DE CLERCK. — *J. Inst. Brewing.*, t. XL, n° 11, p. 407, 1934.
- (3) M. VAN LAER. — *Bull. Anc. El. Inst. Sup. Ferm. Gand*, t. XXXV, n° 1, 1935.
- (4) J. SEGARD. — *Bull. Anc. El. Inst. Sup. Ferm. Gand*, t. XXXVI, n° 11, 1935.
- (5) E. GARINO-CANINA. — *Ann. Chim. Applicata*, t. XXV, n° 5, 1935.
- (6) L. LESCŒUR. — *Physi. chimie biologi.*, page 108.
- (7) F. VLÈS. — *Arch. Phys. Biol.*, XV, n° 1, p. 33, 1938.
- (8) THOMSEN. — *Ber. d. chem.*, 18, 1088, 1885.
- (9) RAMSAY et SHILDS. — *Philosophical Trans. A.*, p. 662, 1893 ; *Trans. Chem. Soc.*, 63-1191.
- (10) RONTGEN. — *Ann. d. Physik*, 45, 91, 1892.
- (11) GILLET. — *Bull. Soc. chim. belge*, 26, 415, 1893.
- (12) GUYE. — *Arch. des Sciences phys. et nat.*, 31.
- (13) VAN LAAR. — *Zeitschr. f. phys. chem.*, 31, 1, 1899.
- (14) SUTHERLAND. — *Phil. Mag.*, 50, 460, 1900.
- (15) DE HEEN. — *Ac. Sc. belge*, 3, 9, 281.
- (16) ARMSTRONG. — *Proc. Roy. Soc.*, 78, A. 264, 1906.  
*Chem. N.* 103, 97, 109-1911
- (17) BOUSFIELD et LOWRY. — *Trans. Faraday. Soc.*, 6-15-1910.
- (18) DUGLAUX. — *Journ. chim. phys.*, 10, 73, 1912.  
La constitution de l'eau, *Rev. gén. des Sciences*, XXIII.  
*Chimie-physique appliquée à la Biologie*, Paris, Hermann, t. 1, p. 20, 1934.

- (19) G. CHEVALIER. — *Etudes sur les Agrumes*, Direction des Services  
Economiques du Gouvernement Général de l'Algérie.
- (20) KLING et DEMESSE. — *Ann. des Fals.*, mai 1936.
- (21) A. DE SOUSA. — *Arch. Phys. Biol.*, XIV, n° 4, p. 261, 1937.