Gambusies et du vert de Schweinfurt. Pour cela, il faut commencer par mettre des Gambusies dans toutes les masses d'eau, et n'employer qu'ensuite le vert de Schweinfurt tous les dix jours, comme il a été dit. De temps à autre, on vérifiera si les Gambusies n'ont pas disparu, afin de remettre quelques individus, s'il est nécessaire.

Comme on peut s'en rendre compte par ce qui précède, grâce aux recherches et aux expériences de ces dernières années, on peut détruire les larves de moustiques d'une façon efficace, sans avoir recours, ni à une main-d'œuvre considérable, ni à de grandes dépenses.

CONCEPTIONS MODERNES DE L'ACIDITÉ LE PH - SA MESURE - APPLICATIONS

Par M. OUDIN

Inspecteur principal des Eaux et Forêts, Chef de la 1^{re} Section
de la Station de Recherches et d'Expériences de l'Ecole Nationale des Eaux et Forêts

(Suite)

Une autre série intéressante est celle des nitrophénols proposée en 1920 par MICHAELIS. Ce sont des indicateurs monochromes incolores en solution acide : ils virent au jaune quand le PH s'élève, exemple :

	PH extrême de la zone de virage	Changement de coloration
Dinitrophénol Gamma.....	4,0-5,5	incolore-jaune
Paranitrophénol.....	5,2-7,0	incolore-jaune
Métanitrophénol.....	6,7-8,4	incolore-jaune

Ces indicateurs sont très stables, mais les couleurs sont assez pâles et la détermination n'est commode et bonne que dans des solutions tout à fait limpides.

Voici encore trois indicateurs que KÜHLMANN vient de mettre récemment en vente et qui paraissent très commodes :

Bromophénol rouge.....	5,4-7,0
Bromocrésol vert.....	3,6-5,2
Chlorophénol rouge.....	5,0-6,6

Comparateur. — Pratiquement, pour faciliter l'appréciation des teintes, on fait usage d'un petit bloc en bois noir appelé comparateur, percé de 6 trous de la grandeur des tubes à essais employés. Des fenêtres latérales : a, b, c, permettent de voir à travers chaque paire de tubes (fig. 34)

Fig. 34. — Comparateur.

Soit à déterminer le PH d'une solution *limpide* : on place le tube contenant cette solution, additionnée d'indicateur, dans un des trous du centre, par exemple le n° 2 ; à droite et à

gauche, en 1 et 3, on place successivement les différents tubes constituant l'échelle des teintes de l'indicateur considéré, jusqu'à ce qu'on ait trouvé 2 tubes dont les teintes encadrent celle du tube central. Suivant les cas, le PH de la solution étudiée sera la moyenne du PH des tubes 1 et 3 ou bien celui du tube 1 ou du tube 3. Si, au contraire, la solution a une *coloration* propre, après avoir, comme précédemment, placé au centre, en 2, le tube contenant la solution à étudier additionnée d'indicateur ; on ajoute en arrière, en 5, un tube contenant de l'eau pure. A droite et à gauche de ce dernier, en 4 et 6, on place 2 tubes contenant chacun la solution à étudier sans indicateur ; en avant, en 1 et 3, les tubes échelles donnant les colorations les plus voisines du tube 2. Ce dispositif simple permet facilement la superposition des teintes de l'échelle colorimétrique à celle de la solution à étudier.

La méthode de travail que je viens d'exposer est une des plus pratiques, mais il existe bien d'autres façons d'employer les indicateurs colorés dans la détermination des PH. C'est ainsi que le Dr WUNDERL dans le *Bulletin* de Mars 1930 (1), a décrit le foliolorimètre de Wulff qui donne aussi de très bons résultats. D'une façon générale, les caractéristiques de toutes ces méthodes peuvent se résumer ainsi : elles sont d'une application facile, n'exigent aucune manipulation compliquée, mais, étant donné les difficultés pratiques d'appréciation des teintes, le coefficient personnel de l'observateur, il ne faut pas compter en général sur une approximation supérieure au 1/10%. En outre, il existe un certain nombre de cas où ces méthodes sont totalement en défaut : c'est ce qui se produit par exemple lorsque les solutions contiennent des corps capables de réagir sur les indicateurs colorés : ainsi, les protéines réagissent sur la presque totalité des indicateurs, les alcaloïdes sur plusieurs d'entre eux, etc...

Conclusion. — Il est nécessaire, dans une détermination colorimétrique du PH, de ne pas se contenter d'une détermination unique avec un seul indicateur convenablement choisi suivant le PH de la solution étudiée : mais on aura soin de contrôler le résultat obtenu en recommençant l'opération avec un nouvel indicateur appartenant de préférence à une série différente. Ainsi, ayant constaté par exemple, en utilisant le bromocrésol pourpre, que le PH cherché est 6,2, on procédera à une nouvelle détermination avec le paranitrophénol (2).

MESURE DU PH PAR LA MÉTHODE ÉLECTROMÉTRIQUE

Principe. — La méthode électrométrique repose sur la théorie des piles de concentration. Voici 2 solutions d'un même sel dans de l'eau pure, par exemple, du nitrate d'argent NO_3Ag , séparées par une cloison poreuse et de concentrations ioniques différentes C_1 , C_2 ; supposons par exemple : $C_1 > C_2$. Dans chaque compartiment plonge une lame du métal correspondant : une lame d'argent dans

(1) Page 197.

(2) A titre de renseignement, voici l'indication de quelques Maisons où l'on peut se procurer le matériel nécessaire :

Etablissements RHÔNE-POULENC, 122, boulevard Saint-Germain ou 92, rue Vieille-du-Temple, Paris. — Colorimètre BRÜERE (boîte complète contenant tout le matériel nécessaire).

Etablissements KUELMANN, 11, rue de la Baume, Paris. — Les échelles de teintes, les flacons de réactifs, le comparateur, les tubes à essai en verre neutre, sont vendus séparément avec une notice.

Etablissements COGIT, 36, boulevard Saint-Michel, Paris. — Comparateur HELBIGE, avec échelles de teintes en verre coloré.

Etablissements LAUTENSCHLAGER, 29-31, Lindwurmstrasse, à Munich. — Foliolorimètre de WULFF.

l'exemple choisi. Relions les 2 lames aux 2 bornes du gavalnomètre. L'expérience montre qu'il passe un courant électrique. On a constitué une pile appelée pile de concentration (fig. 35). Dans l'exemple choisi, la lame d'argent plongeant dans la

FIG. 35. — Pile de concentration.

solution la plus concentrée est le pôle positif. Par des raisonnements de thermodynamique, et en faisant quelques hypothèses simples, NERNST a calculé la force électromotrice de cette pile.

Le schéma de la démonstration est le suivant. A chaque surface de contact, il se produit une différence de potentiel. Appelons e_3 la différence de potentiel entre le métal (électrode négative) et la solution de concentration ionique C_2 ; e_2 la différence de potentiel au contact des deux solutions, quand on va de la solution C_2 à la solution C_1 ; e_1 la différence de potentiel entre la solution de concentration ionique C_1 et le métal (électrode positive). La force électromotrice de la pile est égale à la somme algébrique des différences de potentiel qui prennent naissance à chaque contact:

$$e = e_3 + e_2 + e_1.$$

NERNST calcule chacun de ces termes et aboutit à la formule suivante :

$$1 = \frac{1,9837}{n} 10^{-4} T \log \frac{C_1}{C_2} + \frac{1,9837}{n} 10^{-4} T \frac{u-v}{u+v} \log \frac{C_1}{C_2}$$

dans laquelle n désigne la valence de l'ion métal, T la température absolue; C_1 , C_2 , les concentrations ioniques des solutions; u , la vitesse de déplacement du cation, c'est-à-dire de l'ion positif; v , la vitesse de l'anion, c'est-à-dire de l'ion négatif.

Le premier terme représente les différences de potentiel entre les électrodes métalliques et les solutions; le second terme représente la différence de potentiel au contact des 2 solutions de concentrations ioniques différentes. Ce second terme est faible car, $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix}$ H et OH exceptés, les autres ions ont des vitesses analogues. Dans

le cas particulier, le terme $\frac{u-v}{u+v} = \frac{7,8}{113} =$ environ 0,06. C'est donc le premier terme qui, en pratique, donne toute sa valeur à la force électromotrice. On peut, d'ailleurs,

diminuer la valeur du terme en $\frac{u-v}{u+v}$ en dissolvant dans les 2 bacs, à une concentration quelconque mais très supérieure à C_1 et C_2 , et égale pour les deux bacs, un électrolyte indifférent, c'est-à-dire n'ayant aucune action sur l'électrolyte déjà dissout, et choisi de façon que ses 2 ions aient même vitesse; ce sont alors les ions de l'électrolyte indifférent qui assurent le passage du courant; comme, par hypothèse, ils ont même vitesse et que leur concentration est la même de part et d'autre de la cloison poreuse, il n'y aura pratiquement aucune chute de potentiel au contact des 2 solutions. Dans ce but, on se sert souvent, dans le montage d'une électrode à hydrogène, du chlorure de potassium KCl.

La vitesse absolue en centimètres par seconde dans un champ unitaire de l'ion K, $\begin{matrix} + \end{matrix}$ est $u = 6,7 \cdot 10^{-4}$.

La vitesse absolue en centimètres par seconde de l'ion Cl est $v = 6,8 \cdot 10^{-4}$.

Ce qui donne donc pour $\frac{u-v}{u+v}$ une valeur sensiblement inférieure à 1 %. La formule de NERNST est largement vérifiée par l'expérience. Soit par exemple une pile de concentration à azotate d'argent dans laquelle $C_1 = 0,1$ $C_2 = 0,01$: la force

électromotrice calculée est : 0 v. 057 ; la force électromotrice trouvée expérimentalement est : 0 v. 033.

Electrode à hydrogène. — L'hydrogène, à bien des points de vue, se comporte comme un métal : une solution aqueuse peut être considérée comme la solution d'un sel d'hydrogène. Supposons que nous puissions réaliser 2 électrodes d'hydrogène assimilables à des électrodes métalliques : l'une plongeant dans une solution normale en ions H, l'autre dans une solution de concentration quelconque en ions H. Nous constituons une pile de concentration définie par les contacts suivants : Electrode d'hydrogène | Solution de Cu normal | Solution de concentration inconnue | Cu | Electrode d'hydrogène. Appliquons la formule de NERNST en négligeant le terme en $\frac{u-v}{u+v}$, la force électromotrice e de cette pile est :

$$e = 1,9837 \cdot 10^{-3} T \cdot \log. \frac{C_1}{C_2}$$

e , force électromotrice de la pile est facilement mesurable. C_1 , concentration normale en ions H est par hypothèse = 1. C_2 est la concentration en ions H inconnue. Désignons-la par C_H ; la formule devient : $e = 1,9837 \cdot 10^{-3} T \cdot \log. \frac{1}{C_H}$, c'est-à-dire :

$$PH = \frac{e}{1,9837 \cdot 10^{-3} T}$$

La mesure du PH se ramène donc à la mesure de la force électromotrice de la pile ainsi constituée et à une mesure de température. Comment réaliser pratiquement ce dispositif ?

Certains métaux, par exemple le platine ou mieux encore le platine platiné, absorbent facilement l'hydrogène ; l'électrode d'hydrogène peut être schématiquement constituée de la façon suivante : une éprouvette pleine d'hydrogène reposant sur une solution aqueuse et traversée par une lame ou un fil de platine, plongeant un peu dans le liquide et beaucoup dans le gaz (fig. 36). Le gaz occlus à la surface du platine forme une chaîne ininterrompue d'hydrogène ; une pareille électrode est réversible, et on peut lui appliquer l'équation de NERNST.

L'électrode normale à hydrogène est, en fait, très délicate à réaliser. Elle suppose que la solution au contact de l'électrode est normale en ions H, c'est-à-dire contient exactement un ion-

gramme H par litre. Pratiquement, cette concentration théorique est impossible à réaliser et à maintenir rigoureusement, à cause de la concentration d'acide qu'elle nécessite et de l'incertitude du coefficient de dissociation des électrolytes forts. Avec une solution d'acide chlorhydrique qui est un des acides les plus forts, il faudrait utiliser une solution contenant environ 1 molécule-gramme 25 par litre ; aucune impossibilité matérielle, la solution commerciale d'HCl contient 10 molécules-grammes par litre ; mais difficulté théorique sur le titre exact à donner à la solution, difficulté pratique pour maintenir ce titre.

On remplace donc l'électrode normale à hydrogène par une électrode bien définie, stable, de construction facile et dont le potentiel a été déterminé une fois pour toutes par rapport à l'électrode normale à hydrogène. C'est l'électrode au

Fig. 36. - Electrode d'hydrogène.

calomel. Elle est formée par du mercure surmonté d'une couche mince de calomel HgCl , et, au-dessus, d'une solution titrée de chlorure de potassium. L'électrode au calomel constitue le pôle positif. L'ensemble de la pile est constitué par les chaînes suivantes (fig. 37) :

$\text{Hg}/\text{HgCl}/\text{KCl}$, solution de Ca inconnu / électrode d'hydrogène.

Si j'appelle e la force électromotrice de la pile, e_c la différence de potentiel entre l'électrode au calomel et l'électrode normale à hydrogène, T la température absolue, le PH est donné par la formule :

$$\text{PH} = \frac{e - e_c}{1,9837 \cdot 10^{-4} T}.$$

Des expériences nombreuses ont été faites pour déterminer la différence de potentiel e_c entre l'électrode au calomel et l'électrode normale à hydrogène.

FIG. 37. — Pile à électrode positive au calomel.

Cette valeur de e_c est connue avec beaucoup de précision, aux différentes températures usuelles et pour diverses concentrations en KCl (solution décimale, normale, saturée).

Par exemple, à 20° , avec une solution de KCl saturée :

$$\begin{aligned} e_c &= 0,249 \\ T &= 20 + 273 = 293 \\ \text{PH} &= \frac{e - 0,249}{0,05812} \end{aligned}$$

Mesure de la force électromotrice. — La mesure de la force électromotrice doit être faite à un millivolt près. Voici un des schémas de montage habituels (fig. 38).

En S une source d'électricité (pile, accumulateur, dont l'intensité doit rester rigoureusement constante pendant toute la durée de la mesure). AB est un fil dont la résistance électrique a été soigneusement étalonnée. G est un appareil de O , par exemple un galvanomètre très sensible. E représente la pile étalon ; H la pile électrode au calomel, électrode d'hydrogène.

Au moyen d'une clé D , on met d'abord en circuit la pile étalon et on déplace le curseur C jusqu'à ce que le galvanomètre soit au O . Soit alors C_1 sa position ; appelons e_1 la force électromotrice de la pile étalon ; V_A , V_{C_1} les potentiels électriques en A et C_1 ; I l'intensité du courant dans le fil AB ; R_1 la résistance de la partie AC_1 . Le galvanomètre étant au O , nous avons l'égalité :

$$e_1 = V_A - V_{C_1} = I R_1.$$

Au moyen de la clé mettons la pile étalon hors circuit, et mettons en circuit la pile *H*. Déplaçons le curseur de façon que l'aiguille du galvanomètre reste au 0 : soit *C* la position du curseur quand cette condition est remplie, appelons *R* la résistance *AC* :

$$e = V_A - V_C = I R.$$

FIG. 38. — Schéma de montage de pile.

FIG. 39.
Electrode Hildebrand.

En divisant membre à membre les 2 équations $\frac{e}{e_1} = \frac{R}{R_1}$, d'où $e = e_1 \frac{R}{R_1}$.

Si le fil *AB* est rigoureusement homogène, le rapport $\frac{R}{R_1}$ est égal au rapport des longueurs $\frac{AC}{AC_1}$.

Electrode à hydrogène. — Il existe un grand nombre de types d'électrodes à hydrogène : les unes sont utilisées sous courant d'hydrogène : par exemple l'électrode Hildebrand, l'électrode de Vlès-Vellinger. L'électrode Hildebrand (fig. 39) est une sorte de petite éprouvette renversée, traversée par un fil de platine à la base duquel est une petite lame de platine ; elle porte à la partie supérieure un tube d'amenée d'hydrogène, à la partie inférieure de petites fenêtres pour le passage du gaz. Elle est placée sur le liquide à étudier.

L'électrode Vlès-Vellinger (fig. 40) réunit en un seul appareil l'électrode au calomel et l'électrode à hydrogène. Elle se compose de 2 vases superposés réunis par un robinet à 3 voies avec décharge latérale. Le récipient inférieur (*A*) constitue la pile au calomel avec solution de KCl saturée ; un tube latéral assure la communication avec un réservoir de KCl (*R*). Le récipient supérieur *B* contient le liquide à étudier et constitue l'électrode à hydrogène proprement dite.

FIG. 40. — Electrode Vlès-Vellinger.

D'autres électrodes sont utilisées en atmosphère d'hydrogène : par exemple l'électrode Véraïn pour les PH sanguins (fig. 41).

Electrode à quinhydrone. — Un type d'électrode commode est l'électrode à quinhydrone, mais elle n'est utilisable que pour l'étude des solutions acides ou les solutions très légèrement basiques, jusqu'à $\text{PH} = 8,5$.

Le quinhydrone est un composé cristallisé qui se produit en particulier dans l'hydrogénation de la benzoquinone, comme terme intermédiaire avant d'arriver à l'hydroquinone. Sa formule de constitution n'est pas encore établie d'une façon sûre ; sa formule globale résulte de la combinaison d'une molécule de quinone $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ avec une molécule d'hydroquinone $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 1,4. En solution, la quinhydrone se dissocie en quinone et hydrogène. Je laisse de côté l'étude de cet équilibre pour esquisser seulement le côté expérimental :

On ajoute à la solution à étudier une petite quantité de quinhydrone et on monte la chaîne : électrode au calomel / Solution + quinhydrone / électrode de platine ou d'or.

La différence de potentiel W_e entre l'électrode à quinhydrone et l'électrode à hydrogène plongées dans la même solution, est donnée par la formule suivante, valable entre 0 et 37° : $W_e = 0,7175 - 0,00074 t$.

t étant la température en degré centigrade.

A 18°, $W_e = 0,7042$.

L'électrode au calomel est donc devenue le pôle négatif. Le montage de la pile doit être inversé pour qu'il y ait opposition entre le courant débité par l'accumulateur et celui débité par la pile. Le PH est donné par la formule (supposons nous à 18°, dans une solution de KCl saturée) :

$$\text{PH} = \frac{0,7042 - e - 0,2503}{0,05777}$$

Cette électrode est sujette à l'erreur de protéine, mais beaucoup moins que les indicateurs coloriés ; elle est d'un emploi plus commode que l'électrode d'hydrogène, puisqu'elle n'exige ni platinage, ni hydrogénation. Elle a, en outre, l'avantage de pouvoir être utilisée dans certains cas où l'électrode à hydrogène ne l'est pas, par exemple, lorsque la solution contient des substances réductrices par l'hydrogène en présence du noir de platine à la température de l'expérience.

L'électrode à quinhydrone est spécialement recommandée par l'Association internationale de la Science du sol, pour la détermination de l'acidité du sol.

(A suivre).

FIG. 41.
Electrode Véraïn.