

LES POSSIBILITES D'EMPLOI DE L'IONOMETRE DIFFERENTIEL A QUINHYDRONE

(Mesures de l'acidité réelle ou pH, de l'acidité et de l'alcalinité de titration,
du pouvoir tampon d'un milieu, dosage volumétrique des phosphates)

par E. BREMOND, Docteur ès-Sciences de l'Université d'Alger
Professeur à l'Institut Agricole d'Algérie.

La mesure de l'acidité réelle ou pH est considérée à l'heure actuelle comme un facteur essentiel, au même titre que la température, dans la résolution de tout problème de chimie, mettant en œuvre des solutions aqueuses. Que ce soit au laboratoire ou à l'usine, il est le plus souvent impossible de se livrer à un travail de recherche ou de mise au point sans être aussitôt obligé de déterminer le pH du milieu.

Pour effectuer cette mesure, on a généralement le choix entre la *méthode colorimétrique*, très approximative et applicable seulement aux liquides peu colorés et limpides, et la *méthode électrométrique*, beaucoup plus précise, mais nécessitant un appareillage spécial encore très coûteux et de manipulation délicate.

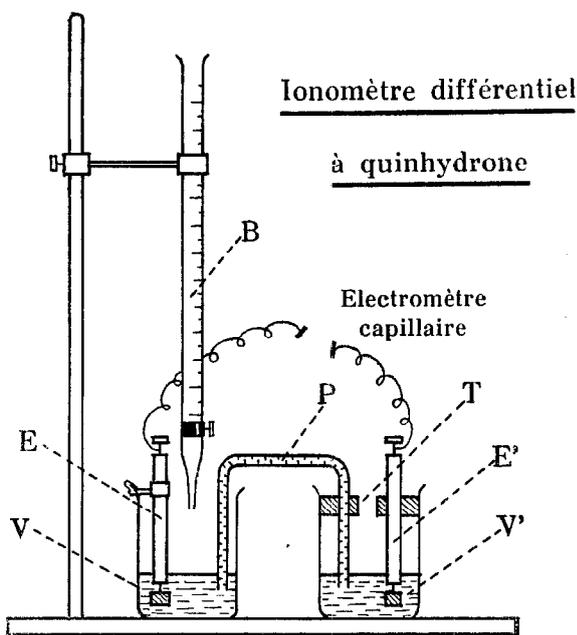
A côté de ces deux méthodes classiques, exposées en détail dans tous les ouvrages traitant du pH, il y a lieu de signaler le procédé de mesure par montage « *différentiel* », dont le principe est connu depuis longtemps, mais dont la mise en application pour la détermination du pH est assez récente. Je citerai tout d'abord l'ionomètre différentiel à électrodes d'antimoine. Personnellement, j'ai réalisé en 1937 un dispositif de mesure du pH, en utilisant deux électrodes à quinhydrone (1). Ce montage, auquel j'ai donné le nom *d'ionomètre différentiel à quinhydrone*, est d'une simplicité extrême et permet de déterminer en quelques minutes le pH de la plupart des milieux acides, neutres ou légèrement alcalins avec une précision de l'ordre de 0,02 (alors que la méthode colorimétrique donne généralement une précision de l'ordre de 0,2 et les méthodes électrométriques rigoureuses une précision de l'ordre de 0,01).

(1) Pour la théorie de l'électrode à quinhydrone, consulter l'ouvrage de H. JØRGENSEN : *Théorie, mesure et applications du pH*, Dunod, p. 73.

Sans m'étendre longuement sur ce dispositif, qui a déjà fait l'objet de publications antérieures ⁽¹⁾, je crois cependant nécessaire de le décrire succinctement de façon à permettre une meilleure compréhension de ce qui va suivre.

Description sommaire de l'ionomètre différentiel à quinhydrone

Pour permettre aux lecteurs non familiarisés avec la notion de pH de suivre plus aisément cette description, je vais prendre un cas précis, par exemple *la détermination du pH d'un vin*.



Dans un vase V, à fond plat, de 150 à 200 cm³ on place 20 cm³, exactement mesurés, d'une solution de phtalate acide de potassium N/20 (10 gr. 207 par litre) et une pincée de quinhydrone (quelques centigrammes assurent rapidement la saturation, et de plus, l'excès de quinhydrone est non seulement indifférent, mais en-

core nécessaire).

Dans un autre vase V', à fond plat, de 100 à 150 cm³ de capacité, on place approximativement 10 à 15 cm³ de vin et une pincée de quinhydrone. On agite les deux vases durant quelques secondes de façon à favoriser la dissolution de la quinhydrone, puis on fait plonger dans chaque liquide une électrode à lame de platine brillant (la lame de platine doit avoir 1/2 cm. de côté environ et une épaisseur de 3/10 de millimètre ⁽²⁾).

(1) E. BRÉMOND : Un nouveau dispositif de mesure du pH des vins. *Ann. Agronomiques* (mai-juin 1938).

— Un dispositif simple et précis pour mesurer le pH des vins. *Revue de Viticulture*, 1938, p. 571 et *Ann. des Falsif.*, mars 1939.

(2) On peut se procurer aisément tout le matériel nécessaire à ce montage en s'adressant à la maison Prolabo, 12, rue Pelée, Paris-xi^e.

L'électrode E qui plonge dans le vase V peut être fixée à la paroi du verre au moyen d'une petite agrafe. Quant à la deuxième électrode E' elle est fixée dans un bouchon de liège à 3 trous qui obture le vase V'.

Dans ce bouchon est maintenue également une branche du pont électrolytique P d'agar-agar - KCL⁽¹⁾, destiné à relier les deux liquides (le troisième trou T, pratiqué dans le bouchon, peut permettre le passage de l'extrémité d'une burette graduée).

Les deux électrodes E et E' sont mises en communication avec un électromètre capillaire que l'on peut à volonté mettre en court circuit au moyen d'un commutateur va et vient à frottements très doux (on peut également utiliser un millivolmètre de précision comme appareil de zéro).

On obtient ainsi une pile de concentration à 2 électrodes à quinhydrone : l'une constituée par la solution de phtalate acide de potassium N/20 de pH connu et réglable, l'autre formée par le vin dont on veut déterminer le pH.

La différence de potentiel entre les deux électrodes E et E' est basée sur la différence des concentrations en ions hydrogène des solutions correspondantes.

Si le vin a le même pH que la solution de phtalate acide de potassium N/20, c'est-à-dire 3,97, aucun courant ne passe dans l'électromètre capillaire et le ménisque du mercure reste immobile. Ce cas est très rare, parce que les vins ont presque toujours un pH inférieur à 3,90 et, par suite, on constate généralement un déplacement très net du niveau du mercure de l'électromètre dans un sens déterminé.

(1) *Pont d'agar-agar-KCL* : Il est très facile de préparer ce pont électrolytique. Couder des tubes de 3 mm. de diamètre intérieur en forme de U (écartement : 10 cm. ; longueur des branches : 15 cm. environ). Faire macérer à chaud (60 à 70°) 3 à 4 grammes d'agar-agar finement découpé dans 50 à 60 cm³ de solution saturée à froid de chlorure de potassium. Quand le mélange a la consistance d'une bouillie épaisse, on l'introduit encore chaud, par aspiration, dans les tubes coulés. La gelée se solidifie rapidement par refroidissement. Entre les mesures le pont d'agar-agar-KCL doit avoir les extrémités trempées dans une solution saturée de chlorure de potassium.

Au bout d'un grand nombre de mesures, les extrémités du pont peuvent être polluées. Il suffit alors de couper 1/2 cm. de tube aux deux extrémités pour avoir à nouveau une bonne liaison électrolytique. Le pont peut ainsi servir très longtemps. Après chaque mesure, il faut rincer les extrémités du pont avec quelques gouttes de solution saturée de chlorure de potassium, puis essuyer avec du papier filtre.

Pour annuler la différence de potentiel qui existe entre les deux électrodes, on acidifie la solution de phtalate acide de potassium contenue dans le vase V au moyen d'une liqueur d'acide chlorhydrique N/5 que l'on fait couler d'une burette B graduée en 1/2 dixièmes de cm^3 .

Après chaque addition d'acide titré, on agite soigneusement et on met la pile de concentration en communication avec l'électromètre.

Le déplacement du mercure dans le tube capillaire s'atténue peu à peu au fur et à mesure que diminue la différence des concentrations en ions hydrogène des deux liquides.

A un moment donné, après avoir versé $V\text{cm}^3$ d'HCL N/5, on constate que le ménisque du mercure ne bouge plus : on est alors certain que le vin a le même pH que celui d'un mélange de 20 cm^3 de phtalate acide de potassium N/20 et de $V\text{cm}^3$ d'HCL N/5. Lorsque l'équilibre est ainsi établi, si on ajoute encore $0\text{cm}^3,1$ de liqueur acide titrée, le ménisque du mercure se déplace alors nettement dans le sens opposé.

Connaissant le pH des différentes solutions étalons constituées par un mélange de 20 cm^3 de phtalate acide de potassium N/20 et de $0\text{cm}^3,1 - 0\text{cm}^3,2 - 0\text{cm}^3,3 - \text{etc...}$ d'HCL N/5, il est facile de connaître le pH du vin à 0,02 près par simple lecture du volume d'acide titré utilisé.

Par exemple, pour un vin donné, il a fallu verser $1\text{ cm}^3,1$ de solution acide titrée pour annuler la force électromotrice de la pile. D'après le tableau I, reproduit ci-après, on en déduit que le pH du vin examiné est égale à 3,34.

S'il n'avait fallu utiliser que $1\text{ cm}^3,05$ de solution d'HCL N/5, le pH du vin aurait été compris entre 3,34 et 3,38, c'est-à-dire égal à 3,36.

Dans tous les cas, la précision des mesures est de l'ordre de *0,02 pH*. et de plus, les résultats sont *parfaitement reproductibles* (plusieurs mesures effectuées sur le même vin donnent toujours le même pH).

Les tableaux 2, 3 et 4 sont utilisables pour les substances dont le *pH est supérieur à 3,97*.

Les solutions tampons employées sont celles de Clark et Lubs et j'ai mesuré soigneusement les valeurs du pH au moyen de la méthode potentiométrique, à la température de 20°C .

pour la détermination du pH au moyen de l'ionomètre différentiel Brémond.

TABLEAU 1		TABLEAU 2		TABLEAU 3		TABLEAU 4	
Volumes d'HCl N/5 ajoutés à 20 cmc. de solution de phtalate acide de potassium N/20 (1)	pH	Volumes de NaOH N/5 ajoutés à 20 cmc. de solution de phtalate acide de potassium N/20 (1)	pH	Volumes de NaOH N/5 ajoutés à 20 cmc. de solution de phosphate monopotassique (2)	pH	Volumes de NaOH N/5 ajoutés à 20 cmc. de solution tampon à l'acide borique (3)	pH
cmc.		cmc.		cmc.		cmc.	
6,0	1,94	0,00	3,97	0,00	5,80	0,00	7,80
5,8	1,98	0,05	4,01	0,05	5,85	0,05	7,85
5,6	2,02	0,1	4,04	0,10	5,89	0,10	7,91
5,4	2,06	0,2	4,10	0,15	5,94	0,15	7,97
5,2	2,09	0,3	4,16	0,20	5,99	0,20	8,03
5,0	2,15	0,4	4,22	0,25	6,03	0,25	8,10
4,8	2,19	0,5	4,26	0,3	6,07	0,30	8,15
4,6	2,23	0,6	4,33	0,4	6,12	0,40	8,23
4,4	2,28	0,7	4,38	0,5	6,18	0,50	8,30
4,2	2,34	0,8	4,43	0,6	6,24	0,60	8,36
4,0	2,38	0,9	4,47	0,7	6,29	0,70	8,43
3,8	2,42	1,0	4,51	0,8	6,33	0,80	8,47
3,6	2,47	1,1	4,55	0,9	6,37	0,90	8,53
3,4	2,53	1,2	4,60	1,0	6,42	1,00	8,59
3,2	2,59	1,3	4,64	1,1	6,46		
3,0	2,66	1,4	4,69	1,2	6,50		
2,8	2,72	1,5	4,71	1,3	6,54		
2,6	2,78	1,6	4,74	1,4	6,57		
2,5	2,82	1,7	4,77	1,5	6,61		
2,4	2,85	1,8	4,80	1,6	6,64		
2,2	2,91	2,0	5,05	2,0	6,78		
2,0	2,98	2,6	5,11	2,2	6,84		
1,9	3,01	2,8	5,18	2,4	6,90		
1,8	3,04	3,0	5,25	2,6	6,96		
1,7	3,08	3,2	5,32	2,8	7,03		
1,6	3,12	3,4	5,40	3,0	7,11		
1,5	3,16	3,6	5,49	3,2	7,18		
1,4	3,21	3,8	5,60	3,4	7,26		
1,3	3,25	4,0	5,65	3,5	7,30		
1,2	3,30	4,1	5,72	3,6	7,36		
1,1	3,34	4,2	5,80	3,7	7,42		
1,0	3,38	4,3		3,8	7,46		
0,9	3,43			3,9	7,53		
0,8	3,47			4,0	7,60		
0,7	3,51			4,1	7,68		
0,6	3,57			4,2	7,77		
0,5	3,62			4,3	7,90		
0,4	3,69			4,4	8,01		
0,3	3,74						
0,2	3,81						
0,1	3,88						
0,0	3,97						

(1) Solution de phtalate acide de potassium N/20 (pH = 3,97) = 10 gr. 207 par litre.

(2) Solution de phosphate monopotassique à pH = 5,80..... }
 6 gr. 810 de phosphate monopotassique pur et sec.
 18 cmc. 6 de solution de soude N/5.
 Eau distillée Q.S. pour 1.000 cmc.

(3) Solution d'acide borique }
 3 gr. 100 acide borique pur cristallisé.
 3 gr. 730 chlorure de potassium pur cristallisé.
 KCL — NaOH à pH = 7,80..... }
 13 cmc. 05 de solution de soude N/5.
 Eau distillée Q.S. pour 1.000 cmc.

Nota. — Si on utilise 40 cmc. de solution étalon (au lieu de 20 cmc.), il faut doubler les volumes d'HCl N/5, pour que les valeurs du pH ne changent pas.

Remarques :

1. — Il est indispensable que les deux électrodes à lame de platine brillant soient *bien identiques* (exiger cette garantie au moment de l'achat). D'ailleurs il est facile de s'en assurer en plaçant dans les 2 vases le même liquide additionné de quinhydrone (par exemple la solution de phtalate acide de potassium). Dans ce cas, aucun courant ne doit passer dans l'électromètre capillaire et le ménisque du mercure doit rester immobile.

Le platine étant un métal *inattaquable*, il n'y a pas à craindre par la suite, comme avec l'antimoine, une différence dans la composition chimique des deux électrodes et c'est là un point important pour la fidélité des résultats.

Après chaque mesure, il faut rincer les électrodes avec un peu d'eau distillée, puis les essuyer avec du papier filtre ordinaire.

2. — L'électromètre capillaire est un appareil de zéro d'une grande sensibilité, mais il faut prendre la précaution de le mettre en court-circuit *immédiatement après chaque visée* (aussitôt que l'on aperçoit le mercure se déplacer, il faut appuyer sur le commutateur va et vient pour couper la communication avec la pile et mettre l'électromètre en court-circuit). Vers la fin de la mesure, lorsque la force électro motrice de la pile est presque annulée, on peut laisser passer le courant un peu plus longtemps (2 à 3 secondes), de façon à mieux apprécier les déplacements du mercure.

Le réglage de l'électromètre capillaire est d'une très grande simplicité et s'effectue une fois seulement à la réception de l'appareil. Pour distinguer nettement les moindres déplacements du mercure dans le tube capillaire, il faut utiliser une petite lunette grossissante.

Lorsqu'il faut se déplacer pour effectuer des mesures de pH, il est alors préférable d'employer un millivoltmètre spécialement construit pour ionomètre différentiel parce que cet appareil de zéro est beaucoup plus robuste que l'électromètre capillaire. Le millivoltmètre Prolabo N° 6534 m'a donné satisfaction, sans cependant égaler l'électromètre capillaire au point de vue de la sensibilité.

3. — Avec l'étalon Michaëlis (1) de $\text{pH} = 4,62$, il faut utiliser 20 cm^3 de phtalate acide de potassium N/20 additionnés de $1 \text{ cm}^3,25$ de NaOH N/5 pour obtenir l'équilibre. C'est un moyen commode pour vérifier l'exactitude des résultats et s'assurer que la solution de phtalate dont on se sert est bien au titre voulu (cette solution se conserve d'ailleurs très longtemps en lui ajoutant un fragment de camphre).

4. — Pour les substances dont le pH est compris entre $4,0$ et $6,0$, on remplace la solution d'HCL N/5 par une liqueur de NaOH N/5 et on se reporte au *tableau 2*.

Pour les substances dont le pH est compris entre $5,8$ et $8,0$ la solution tampon de base est constituée par un mélange de phosphate monopotassique et de soude (6 gr. 810 de PO^4KH^2 + 18 cm^3 6 de NaOH N/5 + Eau distillée Q.S. pour 1.000 cm^3) et on se reporte au *tableau 3*.

Pour les substances dont le pH est compris entre $7,8$ et $8,6$ la solution tampon de base est constituée par un mélange d'acide borique, de chlorure de potassium et de soude (3 gr. 100 d'acide borique pur cristallisé, 3 gr. 730 de KCL pur, 13 cmc 05 de solution de soude N/5, eau distillée Q.S. pour 1.000 cmc), et on se reporte au *tableau 4*.

*
**

A côté de son emploi dans la mesure du pH de la plupart des milieux acides, neutres ou légèrement alcalins (vins, jus de fruits, bière, lait, farines, terres, eaux, etc...) l'ionomètre différentiel à quinhydrone peut également servir pour effectuer d'autres déterminations telles que :

1. — Ajustage de la réaction d'un milieu.
2. — Mesure du pouvoir tampon d'un milieu.
3. — Dosage précis, à $\text{pH } 7,07$, de l'acidité de titration des liquides organiques complexes, troubles et colorés.
4. — Dosage simultané de l'alcalinité des cendres et des phosphates minéraux d'un vin.

(1) Etalon Michaëlis $\left\{ \begin{array}{l} \text{acide acétique en solution normale : } 100 \text{ cm}^3. \\ \text{pH} = 4,62 \quad \left. \begin{array}{l} \text{soude caustique en solution normale : } 50 \text{ cm}^3. \\ \text{eau redistillée Q. S. pour } 500 \text{ cm}^3. \end{array} \right\}$

I. — Ajustage de la réaction d'un milieu

On sait qu'il existe un pH favorable ou défavorable au développement de tel microorganisme, à l'action de telle diastase, au rendement de telle réaction chimique, que les propriétés des colloïdes passent par des points singuliers ou points isoélectriques pour certains pH, etc...

Le problème à résoudre consiste alors à déterminer avec exactitude les quantités de solution alcaline ou acide qu'il faudra ajouter à un milieu pour lui assurer un certain pH. Avec l'ionomètre différentiel cet ajustage se réalise avec la plus grande facilité.

On veut, par exemple, amener un milieu insuffisamment acide à un pH de 5,40 en lui ajoutant de l'acide lactique.

On place dans le vase V' 20 cm³ de solution de phthalate acide de potassium, 3 cm³ 6 d'une solution de soude N/5 et une pincée de quinhydrone (on réalise ainsi une solution étalon de pH égal à 5,40 - tableau 2). Dans le vase V on place 20 cm³, exactement mesurés, du liquide à acidifier et une pincée de quinhydrone. On dispose les 2 électrodes de platine et on relie les deux liquides à l'aide du pont électrolytique d'agar-agar - KCL. La burette graduée est remplie d'une solution titrée d'acide lactique que l'on fait couler peu à peu dans les 20 cm³ du liquide à ajuster, jusqu'à ce que l'on obtienne la stabilisation du ménisque de la colonne de mercure de l'électromètre capillaire. A ce moment le liquide a un pH identique à celui de la solution étalon placée dans le vase V', c'est-à-dire exactement 5.40 - Connaissant ainsi, sans aucun tâtonnement, le volume de solution titrée d'acide lactique qu'il a fallu ajouter à 20 cm³ du liquide primitif pour l'amener à pH = 5,40, il est facile de calculer, par une simple règle de trois, les quantités de la même solution d'acide lactique à ajouter par hectolitre de liquide.

II. — Détermination du pouvoir tampon d'un milieu

En physico-chimie on dit qu'un milieu est « tamponné » quand une addition d'eau en quantité même notable ou une faible addition d'acide ou de base au dit milieu ne modifie pas sensiblement son pH. La plupart des liquides organiques d'origine végétale ou

animale sont plus ou moins tamponnés, car ils contiennent en général des acides organiques faibles dont une partie est à l'état libre et l'autre partie sous la forme de sels de bases fortes (potassium, calcium, sodium). Cette propriété, que possèdent certains milieux de s'opposer à des variations notables de leur pH, est appelée *pouvoir tampon* et il est souvent très utile d'en connaître la valeur.

Le *pouvoir tampon spécifique* d'une solution de $\text{pH} = A$, peut s'exprimer par le nombre de centimètres cubes d'une solution normale d'acide fort ou de base forte qu'il est nécessaire d'ajouter à 1 litre de cette solution pour que son pH diminue ou augmente de 1 unité.

Soit à déterminer le *pouvoir tampon d'un lait* à l'aide de l'ionomètre différentiel.

On place 20 cmc de solution de phosphate monopotassique ($\text{pH} = 5,80$) dans le vase V et 20 cmc de lait dans le vase V', puis on détermine le pH du lait comme il a été indiqué précédemment. S'il a fallu verser $1 \text{ cm}^3,6$ de soude N/5 dans le vase V pour obtenir l'équilibre, le lait a un pH égal à $6,64$ (tableau 3).

Pour obtenir ensuite le pouvoir tampon spécifique du lait en présence d'une base forte, il suffit d'amener les deux liquides au pH de $6,64 + 1 = 7,64$, par des additions de soude N/5. Or, sur le tableau 3, on voit qu'au pH $7,64$ correspond le volume $4 \text{ cmc } 05$, mais comme on en a déjà utilisé $1 \text{ cmc } 6$, il faut verser dans le vase V un volume de soude N/5 égal à la différence de ces deux nombres, c'est-à-dire $2 \text{ cm}^3,45$. On rétablit ensuite l'équilibre en faisant couler, d'une deuxième burette graduée placée au-dessus du vase V', un certain volume v de soude N/5 dans les 20 cmc de lait.

Le *pouvoir tampon de ce lait en présence d'une base forte* est donc égal à $v \times 50 = 10 v$.

$$\frac{v}{5}$$

Ainsi, avec ce dispositif, on peut mesurer en quelques minutes le pH d'un liquide, puis son pouvoir tampon, sans avoir besoin de renouveler la prise d'essai.

Pour déterminer le pouvoir tampon spécifique du même lait en présence d'un acide fort, on place dans le vase V une solution étalon de pH égal à $6,64 - 1 = 5,64$, c'est-à-dire 20 cmc de solution

de phtalate acide de potassium et 4 cm³,10 de soude N/5 (tableau 2). On verse ensuite dans les 20 cm³ de lait un volume v' d'HCL N/5 de façon à obtenir l'équilibre. *Le pouvoir tampon spécifique de ce lait en présence d'un acide fort* est égal à $10 v'$.

Si l'on veut avoir des renseignements plus précis, il est préférable d'établir des *courbes de pouvoir tampon*. Pour cela, le système étant en équilibre à la fin de la mesure du pH, on ajoute dans les 20 cmc du liquide à examiner des volumes de solution de soude ou d'acide N/5 par fraction de 0 cmc,1 ou 0 cmc,2 et après chaque addition, on rétablit l'équilibre en versant un certain volume de liqueur alcaline ou acide N/5 dans les 20 cmc de solution étalon. On obtient ainsi, très rapidement, *toute une série de valeurs de pH* du milieu additionné de quantités croissantes de base ou d'acide et il est alors facile d'établir avec précision les *deux courbes de pouvoir tampon*.

On peut d'ailleurs utiliser des solutions acides titrées autres que HCL N/5, par exemple pour le lait il peut être intéressant d'employer de l'acide lactique, pour le vin de l'acide tartrique, etc...

III. — Dosage précis de l'acidité de titration des liquides organiques complexes, troubles et colorés

On sait la distinction essentielle qui existe entre l'acidité réelle ou pH et l'acidité de titration ou acidité totale. Tandis que *l'acidité réelle est liée à la concentration des ions hydrogène présents dans un milieu* (ou plus exactement à l'activité des ions H), *l'acidité de titration se rapporte à l'ensemble des molécules acides*, sans tenir compte du phénomène de dissociation électrolytique.

Il n'est pas douteux que l'acidité d'un milieu est surtout caractérisée par son pH, mais néanmoins la vieille notion *d'acidité de titration* présente de l'intérêt : elle a rendu, elle rend et elle rendra encore de précieux services en chimie analytique.

Malheureusement on n'est pas toujours fixé sur ce que représente l'expression « *acidité de titration* » et voici pourquoi. Lorsqu'on effectue le dosage acidimétrique d'un liquide, on utilise une liqueur alcaline titrée que l'on fait couler peu à peu dans un certain volume du liquide à analyser jusqu'au *virage d'un indicateur coloré* (hélianthine, tournesol, phénolphtaléine, rouge de phénol, teinture de curcuma, etc...).

Or, suivant l'indicateur coloré utilisé, les résultats obtenus dans la mesure de l'*acidité de titration* sont loin d'être concordants, surtout s'il s'agit de liquides organiques complexes, troubles et colorés. Cela tient à plusieurs causes et en particulier à ce que :

1. — La coloration propre du liquide à analyser contrarie la visibilité du virage de l'indicateur coloré.

2. — Même avec des liquides incolores, le changement de teinte de l'indicateur coloré n'est pas toujours net, par suite de sa progressivité.

Divers manipulateurs peuvent par suite trouver des différences assez sensibles dans l'appréciation du terme final de la neutralisation. De plus, les différents indicateurs employés en acidimétrie ne virent pas exactement à la *neutralité réelle*. c'est-à-dire pour un $\text{pH} = 7,07$ (hélianthine 3,1 à 4,4, rouge de phénol 6,6 à 8,0, phénolphtaléine 8,5 à 10,0, etc...) ; enfin la préparation des indicateurs ainsi que le nombre de gouttes de leur solution à utiliser, peuvent également influencer sur la précision du dosage.

3. — Un grand nombre de liquides organiques acides (vin, lait, bière, jus de fruits, milieux de culture, etc...) renferment des substances *amphotères qui jouent le rôle de base tant que le milieu est acide*, mais qui présentent certaines propriétés des acides quand le milieu acquiert un pH supérieur à 7,07. Par suite, en utilisant un indicateur coloré dont le virage s'effectue au delà de $\text{pH} 7,07$, par exemple, la phénolphtaléine, on compte comme acidité de titration tout un ensemble de substances complexes qui n'ont aucun caractère acide, et l'erreur ainsi commise est souvent notable. Voici à ce sujet deux exemples se rapportant aux *vins rouges* et au *lait*.

Acidité de titration des vins rouges. — Suivant qu'on utilise le papier tournesol teinté sensible ou la phénolphtaléine comme indicateur de neutralisation, on obtient des différences dans le dosage de l'acidité totale sulfurique des vins rouges pouvant dépasser *1 gramme par litre*. Ces différences sont d'autant plus élevées que le vin est plus riche en matières colorantes et tannoïdes (1), subs-

(1) J. H. FABRE et BRÉMOND : Etude comparative des diverses méthodes de dosage de l'acidité des vins. 10^e Congrès de l'Association pour l'avancement des Sciences, Alger, 1930.

tances amphotères, basiques dans le vin, mais qui jouent le rôle d'acides faibles vis-à-vis de la phénolphtaléine dont le point de virage s'effectue en milieu franchement alcalin.

L'arrêté du 27 mars 1932 a mis fin à cette dangereuse imprécision en spécifiant que dans le dosage de *l'acidité totale des vins*, il faut obligatoirement utiliser, comme indicateur coloré, le papier tournesol teinte sensible, ou le rouge de phénol, mais « *en aucun cas on ne doit employer la phénolphtaléine qui donne toujours des résultats erronés par excès* ».

Acidité de titration du lait. — Dans le dosage de l'acidité du lait, le terme de ce que l'on croit être la neutralisation est donné par l'apparition d'une coloration *rose chair* due au virage de la phénolphtaléine. Cette acidité est exprimée *en grammes d'acide lactique par litre* ou encore en *degrés Dornic*, qui correspondent au décuple de l'acidité lactique. On trouve ainsi couramment pour le lait frais une *acidité lactique de 1 gr. 6 à 1 gr. 8 ou 16 à 18 degrés Dornic*,

Si l'on dose l'acidité du lait frais de façon à obtenir en fin de titrage un milieu de $\text{pH} = 7,07$, on voit que cette acidité lactique n'est plus que de *0 gr. 4 à 0 gr. 5 ou 4 à 5 degrés Dornic*,

Cette différence notable est due à la présence dans le lait de composés amphotères caséino-phosphatés que l'on compte à tort comme substances acides lorsqu'on effectue le dosage acidimétrique en présence de phénolphtaléine.

Pour tous ces raisons, je crois qu'il serait plus logique de définir *l'acidité de titration* par LE VOLUME DE SOLUTION ALCALINE NORMALE NÉCESSAIRE POUR AMENER 1 LITRE DU LIQUIDE A ANALYSER A LA NEUTRALITÉ RÉELLE, *c'est-à-dire à un pH rigoureusement égal à 7,07*.

De cette façon, dans le dosage volumétrique de l'acidité des liquides organiques complexes, on verrait disparaître les erreurs toujours importantes dues à la présence des corps amphotères, comptés indûment comme substances acides, et de plus, il deviendrait inutile d'avoir recours à toute une série d'expressions, telles que : acidité sulfurique, acidité acétique, acidité lactique, acidité oléique, degré Dornic, etc..., qui compliquent bien inutilement la notion d'acidité.

On peut objecter à cette proposition que, par suite du phénomène d'hydrolyse, la salification complète d'un acide faible par une base forte ne correspond pas exactement au point neutre $\text{pH} = 7,07$ (1).

Je répondrai à cela que pour la plupart des acides organiques qui constituent l'acidité des produits d'origine végétale et animale (acides tartrique, malique, lactique, succinique, acétique, citrique), l'erreur due à la salification incomplète des molécules acides à $\text{pH} = 7,07$ est *minime et presque toujours inférieure à 1 %*.

Quant à certains acides minéraux, tels que les acides phosphorique, sulfhydrique, carbonique, leur *dernière fonction dite « acide »* n'intervient nullement pour donner aux liquides qui les contiennent un caractère acide — notamment la saveur acide — bien au contraire. En particulier tout le monde connaît l'action basique du bicarbonate de soude CO_3NaH et il ne viendrait à l'idée de personne de parler de l'acidité de ce sel. Autrement dit, il ne faut pas confondre les termes *salification complète* et *neutralisation* !

Mais comment mesurer de façon précise — et simple en même temps — l'acidité de titration de manière à toujours obtenir en fin de dosage, un milieu rigoureusement neutre de $\text{pH} = 7,07$?

Avec l'ionomètre différentiel à quinhydrone cette mesure devient très facile.

On place dans le vase V' 20 cmc de solution de phosphate monopotassique et 2 cmc,9 de soude N/5, de façon à avoir une solution neutre étalon de $\text{pH} = 7,07$, tableau 3 — (on pourra plus avantageusement préparer à l'avance un certain volume de cette solution devant servir pour toutes les déterminations acidimétriques). Dans l'autre vase V, on place 20 cmc du liquide à analyser dans lequel on fait couler peu à peu une solution de soude N/5 (ou d'un titre plus faible si cela est nécessaire) jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Soit v le volume de soude N/5 ajouté à 20 cmc du liquide à analyser pour amener ce dernier à la neutralité réelle, l'aci-

(1) Voir à ce sujet : « Relation entre l'acidité ionique et l'acide chimique », p. 114, de l'ouvrage « Leçons de Physico-Chimie », par A. STROHL (Masson), 1930.

— 124 —

dité de titration exprimée en centimètres cubes de liqueur normale par litre est égale à $v \times 50 = 10 v$.

—
5

Si on le désire, il sera facile de traduire cette expression en acidités sulfurique, lactique, acétique, etc...

Dans ce procédé de mesure, la précision est dans tous les cas (quels que soient le trouble et la coloration des liquides) de l'ordre de 1/2 dixième de centimètre cube de soude N/5 pour 20 cm³ de solution à doser, autrement dit l'erreur est insignifiante et ne dépasse jamais *0 cmc,5 de liqueur normale par litre*, ou pour mieux fixer les idées *0 gr. 02 d'acidité sulfurique par litre*.

Lorsque le liquide à doser est très acide, il est bon de lui ajouter tout de suite un certain volume de soude N/5 avant de mettre en communication les deux électrodes de platine avec l'électromètre capillaire, afin d'éviter de faire subir des déplacements trop importants à la colonne mercurielle de l'appareil de zéro (1) (Cette précaution est facile à réaliser car on connaît généralement les limites entre lesquelles se situe l'acidité de tel ou tel liquide). Il importe dans tous les cas de mettre rapidement en court-circuit l'électromètre capillaire après chaque visée.

IV. — Dosage simultané de l'alcalinité des cendres et des phosphates minéraux d'un vin

La mesure de l'alcalinité des cendres d'un vin est très utile dans la recherche des fraudes et dans la détermination globale des bases minérales combinées aux acides organiques. Lorsqu'on calcine au rouge sombre l'extrait sec d'un vin, toutes les bases minérales (à l'exception de l'ammoniaque) combinées aux acides organiques se retrouvent dans les cendres sous forme de carbonates. En ajoutant aux cendres un excès de solution d'acide titrée, on en dissout les carbonates et en dosant l'excédent d'acidité, on obtient *l'alcalinité totale des cendres* qui s'exprime soit en centimètres cubes de liqueur normale, soit en grammes de bitartrate de potassium ou de carbonate neutre de potassium par litre.

(1) Dans ce cas particulier, l'emploi d'un millivolmètre de zéro est tout indiqué, sa sensibilité moindre que celle de l'électromètre capillaire devenant un avantage.

En réalité pour que cette alcalinité représente exactement la quantité de bases minérales combinée aux acides organiques du vin, il faut lui faire subir deux corrections — l'une (assez importante) est due à la présence des phosphates, l'autre (beaucoup plus faible et que l'on peut généralement négliger est due au départ de l'ammoniaque durant la calcination.

Correction due à l'acide phosphorique. — L'acide phosphorique est un triacide dont les constantes de dissociation des trois fonctions sont bien différentes :

	p K (1)
1 ^{re} fonction :	1.96
2 ^e — :	6.70
3 ^e — :	12.40

Dans les vins, dont le pH oscille entre 2,8 et 3,8, l'acide phosphorique est à l'état de phosphates monométalliques PO^4MH^2 (2).

Par la calcination, les phosphates monométalliques PO^4MH^2 se

(1) L'expression pK représente le cologarithme décimal de la constante de dissociation K.

(2) D'après la formule classique : $pH = pK + \log.S - \log.A$, où S représente la concentration en sel et A la concentration en molécules acides, on voit que le pK d'un acide représente le pH d'une solution à moitié neutralisée ou d'un mélange équimoléculaire de l'acide et du sel neutre quelle que soit la concentration.

En effet : pour $S = A$, on a bien $pH = pK$ (la 1/2 de l'acide est neutralisée).

Pour $S = \frac{1}{10}$ et $A = \frac{1}{100}$ on a $\log.S = -1$ et $\log.A = -2$, d'où

$\log.S - \log.A = +1$, et $pH = pK + 1$ (les 9/10 de l'acide sont neutralisés).

Pour $S = \frac{1}{10}$ et $A = \frac{1}{1000}$, on a $pH = pK + 2$ (les 99/100 de l'acide sont neutralisés).

Pour $S = \frac{1}{100}$ et $A = \frac{1}{10}$, on a $pH = pK - 1$ (le 1/10 de l'acide est neutralisé).

Pour $S = \frac{1}{1000}$ et $A = \frac{1}{10}$, on a $pH = pK - 2$ (le 1/100 de l'acide est neutralisé).

Ainsi donc, par la seule connaissance du pH d'une solution et du pK d'un acide, on peut connaître, en première approximation, la proportion dans laquelle cet acide est neutralisé.

transforment en phosphates trimétalliques PO^4M^3 , parce que les cendres sont un milieu alcalin. Cette transformation s'effectue aux dépens des carbonates alcalins et alcalino-terreux, provenant de la combustion des sels organiques, suivant la réaction :



L'addition d'acide chlorhydrique en excès aux cendres ramène les phosphates à l'état de PO^4H^3 . Lorsqu'on neutralise l'excès d'acidité les phosphates passent progressivement à l'état de sels bimétalliques et au moment du virage de la phénolphtaléine (à $\text{pH} = 8,5$ environ), ils sont entièrement à l'état de $\text{PO}^4\text{M}^2\text{H}$. Il en résulte, qu'on pourrait corriger l'erreur due aux phosphates, en dosant le phosphore dans les cendres du vin et en ajoutant, à l'alcalinité dosée $1/3$ de la valeur trouvée exprimée en cm^3 de liqueur N par litre.

Malgré cette correction, il est reconnu que le dosage de l'alcalinité des cendres par voie directe est peu précis, en raison de la difficulté qu'il y a à observer nettement le virage de l'indicateur. C'est à cause de cette particularité que la Convention Internationale du 5 juin 1935, a prescrit d'utiliser la méthode Farnsteiner pour la mesure de l'alcalinité des cendres : dans ce procédé, la netteté du virage n'est pas gênée par la présence des phosphates, parce que ceux-ci sont précipités à l'état de sel neutre de calcium $(\text{PO}^4)^{-2}\text{Ca}^{+2}$ grâce à l'addition d'un excès de chlorure de calcium et d'ammoniaque. En réalité, l'alcalinité déterminée de cette façon est évidemment trop faible et, d'après l'équation mentionnée précédemment, il y a lieu de lui faire subir une correction en ajoutant les $2/3$ de l'acide phosphorique dosé dans les cendres et exprimé en cm^3 de liqueur N.

Ayant vérifié l'exactitude de cette méthode, incontestablement longue et délicate, ne dispensant pas du dosage distinct des phosphates dans les cendres ⁽¹⁾, j'ai pensé à utiliser la méthode ionométrique différentielle, permettant d'obtenir beaucoup plus vite ces mêmes résultats.

En effet, la courbe de neutralisation de l'acide phosphorique est bien connue et on sait en particulier qu'à $\text{pH} = 4,5$ la première fonction de cet acide est seule neutralisée, tandis qu'à $\text{pH} = 8,0$ les première et deuxième fonctions de ce même acide sont salifiées.

(1) E. BRÉMOND : Contribution à l'étude analytique et physico-chimique de l'acidité des vins, p. 56. Thèse, Alger, 1937.

La différence des résultats obtenus dans ces deux dosages — l'un à pH 4,5, l'autre à pH 8,0 — correspond au tiers de l'acide phosphorique contenu dans la solution à analyser. Ce procédé est d'ailleurs couramment utilisé en acidimétrie pour doser volumétriquement l'acide phosphorique en solution aqueuse simple ou en mélange avec un autre acide fort.

Lorsqu'il s'agit d'un milieu plus complexe, tel que les cendres d'un vin, le virage des deux indicateurs (hélianthine et phénolphthaleïne) n'est pas suffisamment net, et par suite il n'est pas possible d'effectuer le dosage volumétrique des phosphates.

A l'aide de l'ionométrie différentiel, il est par contre très facile d'amener exactement le milieu aux *pH successifs 4,5 et 8,0* et de connaître ainsi rapidement la quantité de phosphates contenue dans les cendres.

Après quelques essais comparatifs, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Liqueurs utilisées.

1. — *Solution tampon de Britton et Robinson* ⁽²⁾

20 cm³ de cette solution + 6 cm³ de soude N/5 = pH 4,56

20 cm³ de cette solution + 12 cm³ de soude N/5 = pH 7,96 ⁽¹⁾

2. — *Solution d'HCL N/5.*

3. — *Solution de NaOH N/5.*

Mode opératoire.

Prélever 50 cm³ de vin, évaporer, calciner au rouge sombre jusqu'à disparition de tout résidu carbonneux, ajouter 10 cm³ d'HCL N/5 dans la capsule contenant les cendres, chauffer à l'ébullition pour bien décomposer les carbonates et chasser le gaz carbonique

(1) J'ai vérifié que l'erreur faite en adoptant les pH 4,56 et 7,96 au lieu de 4,50 et 8,0 est négligeable.

(2) La solution tampon de Britton et Robinson, de pH 1,81 a la composition suivante :

3 gr. 92 d'acide phosphorique pur
2 gr. 40 d'acide acétique pur
2 gr. 48 d'acide borique cristallisé pur
Eau distillée Q. S. pour 1.000 cm³.

formé, laisser refroidir, transvaser ce liquide acide dans le vase V' de l'ionomètre différentiel en rinçant la capsule avec 10 à 15 cm³ d'eau distillée, ajouter 2 gouttes d'hélianthine et une pincée de quinhydrone (le liquide étant franchement acide, l'hélianthine est colorée en rose).

Placer dans le vase V 20 cm³ de solution tampon de Britton et Robinson, 6 cm³ de soude N/5 (on obtient ainsi un liquide étalon de pH = 4,56) et une pincée de quinhydrone. Ajuster les deux électrodes à lame de platine et le pont électrolytique. Faire couler dans le vase V' de la soude N/5 jusqu'à obtention d'une teinte jaune-orangé (2), puis finir d'établir l'équilibre en se servant de l'électromètre capillaire, sans se soucier du virage de l'indicateur coloré.

Soit v le volume de soude N/5 utilisé pour amener le liquide à analyser au pH = 4,56, c'est-à-dire pour neutraliser l'excès d'HCL N/5 ajouté primitivement aux cendres et pour transformer l'acide phosphorique en phosphate monométallique PO^4MH^2 (forme sous laquelle l'acide phosphorique existe dans le vin).

L'alcalinité des cendres du vin, exprimée en cm³ de liqueur N par litre, est égale à :

$$\frac{(10 - v) \times 20}{5} = 4(10 - v) \text{ cm}^3 \text{ liqueur N}$$

5

Pour exprimer l'alcalinité des cendres en carbonate neutre de potassium ou en bitartrate de potassium, il suffit de multiplier ce résultat par les coefficients 0,069 pour CO^3K^2 ou 0,188 pour le bitartrate de potassium.

Ce premier résultat étant obtenu, faire couler à nouveau 6 cm³ de soude N/5 dans le vase V de façon à avoir une solution étalon de pH = 7,96, puis rétablir l'équilibre en ajoutant de la soude N/5 dans le vase V'.

Soit v' le volume total de soude N/5 qu'il a fallu ajouter à la solution acide des cendres pour l'amener à un pH de 7,96, c'est-à-

(2) La présence de la quinhydrone ne gêne pas l'apparition de cette teinte et, en opérant ainsi, on évite de donner une polarisation trop forte au ménisque de l'électromètre capillaire.

dire pour neutraliser l'excès d'HCL N/5 et les deux premières fonctions de l'acide phosphorique présent.

La différence $v' - v$ est le volume de soude N/5 qui correspond au tiers de l'acide phosphorique contenu dans les cendres de 50 cm³ de vin.

La teneur en acide phosphorique, exprimée en cm³ de liqueur N par litre de vin, est donc égale à :

$$\frac{v' - v \times 3 \times 20}{5} = 12 (v' - v) \text{ cm}^3 \text{ liqueur N}$$

Pour exprimer le titre en grammes d'anhydride phosphorique par litre de vin, il suffit de multiplier ce résultat par 0,0236.

J'ai vérifié l'exactitude de cette nouvelle méthode volumétrique de dosage des phosphates, en comparant les résultats ainsi obtenus avec ceux que donne la méthode de dosage des ions PO_4^{3-} à l'état de pyrophosphate de magnésium, après précipitation sous la forme de phosphomolybdate d'ammonium ⁽¹⁾ (cette méthode pondérale est précise, mais très longue et délicate).

(1) TREADWELL : *Manuel de Chimie Analytique*, tome II, p. 401.

TABLEAU 5

Dosages volumétriques de l'alcalinité, phosphates dans les cendres des vins
DES

		Alcalinité des cendres dosée à l'aide de l'ionomètre différentiel à quinhydrone (prise d'essai : 50 cm ³ de vin) (volume d'HCL N/5 ajouté aux cendres : 10 cm ³)				Phosphates dosés à l'aide de l'ionomètre différentiel à quinhydrone		Phosphates dosés par la méthode pondérale (à l'état de pyrophosphate de magnésium) (prise d'es- sai : 100 cm ³ de vin)		Différences	
		Volumes de NaOH N/5 utilisés pour amener le milieu		Alcalinité des cendres par litre de vin		Phosphates par litre de vin		Phosphates par litre de vin			en gramme de P ₂ O ₅ par litre de vin
		à pH = 4,56	à pH = 7,96	en cm ³ de liqueur N	en grammes de bitartrate de potassium	en cm ³ de liqueur N	en gramme de P ₂ O ₅	en gramme de P ₂ O ₅			
		v	v'	4 (10-v)		12 (v' - v)					
Vin blanc (Alger 1936)		4,7	5,25	21,2	3,98	6,6	0,155	0,164		0,009	
Vin rosé (Miliana 1937)		4,5	5,55	22,0	4,13	12,6	0,297	0,284		0,013	
Vin rouge (Courbet 1937)		2,9	3,85	28,4	5,34	11,4	0,269	0,280		0,011	
Vin rouge (Bône 1938)		2,8	3,45	28,8	5,41	7,8	0,184	0,196		0,012	
Vin rouge (Mascara 1938)		3,4	4,35	26,4	4,96	11,4	0,269	0,271		0,002	
Vins addi- tionnés de quantités croissantes d'acide phos- phorique.	N ^o	Doses d'acide phosphorique ajoutées per litre de vin (en gramme de P ₂ O ₅)									
	1	0	4,1	5,2	23,6	4,43	13,2	0,311	0,309		0,002
	2	0,051	4,2	5,5	23,2	4,36	15,6	0,368	0,355		0,013
	3	0,102	4,5	6,0	22,0	4,13	18,0	0,424	0,405		0,019
	4	0,153	4,65	6,35	21,4	4,02	20,4	0,481	0,487		0,006
	5	0,204	4,80	6,70	20,8	3,91	22,8	0,538	0,530		0,010
	6	0,306	5,25	7,45	19,0	3,57	26,4	0,623	0,633		0,010

Les résultats de ces essais sont mentionnés sur le *tableau 5* et on peut remarquer que *la précision de la nouvelle méthode est de l'ordre de 0 gr. 010 en P²O⁵ par litre de vin.*

*
**

Comme on peut s'en rendre compte par l'exposé précédent, la mesure du pH à l'aide de l'ionomètre différentiel à quinhydrone permet de relier de façon simple la notion physico-chimique relativement nouvelle *d'acidité ionique*, aux données classiques et usuelles *d'acidimétrie* ainsi que *d'alcalimétrie volumétriques*.

L'avantage de la technique proposée est de comporter une *grande simplicité de manipulation* et un *temps opératoire réduit*, tout en conservant une *précision très satisfaisante*, nettement supérieure à celle des méthodes volumétriques d'analyse dans lesquelles il est fait usage d'indicateurs colorés pour apprécier le terme final d'une réaction chimique.