tout entier apportera l'hommage de son respect et de sa gratitude. La S. N. L. tiendra à honneur de contribuer à cette fête commémorative par une série de conférences traitant successivement la partie chimique, la partie physiologique et la partie médicinale de l'œuvre de cette vie de savant qui a été consacrée tout entière au progrès de la science et au bien-être de l'humanité.

Pour le secrétaire: F. HEUERTZ.

La Concentration des Ions d'Hydrogène.
(L'acidité).
Une leçon de chimie moderne,

par P. MEDINGER, ing.-chim. dipl.

(Conférence faite dans la salle de chimie de l'Athénée gr.-ducal de Luxembourg, lors de la séance mensuelle du 8 janvier 1922).

Mesdames, Messieurs,

Si j'ai choisi, pour ma conférence d'aujourd'hui, un sujet paraissant tellement dénué d'intérêt général, je vous dois probablement un mot d'explication avant de commencer. Partant de l'idée de vous entretenir sur le rôle de l'acidité dans le domaine de la physiologie humaine, je me suis vu obligé de me baser, dans cette conférence, sur les théories de la chimie physique moderne. Or, ces théories n'étant suffisamment connues que par les spécialistes en la matière, ou encore par ceux qui s'y intéressent plus particulièrement, j'ai eu peur ou bien d'être mal compris, ou bien de devoir être trop long, ce qui aurait été désagréable et fatigant pour vous et pour moi. Voilà pourquoi je me suis décidé de scinder la matière en deux. Je me contenterai aujourd'hui de traiter devant vous un petit chapitre de la chimie physique qui servira de base et d'introduction alors à une seconde conférence sur le rôle de la concentration des ions d'hydrogène dans la physiologie humaine. En ajoutant une série d'applications de ces théories à la vie de tous les jours, je tâcherai de les rendre aussi digestibles et intéressantes que possible. J'ose espérer que de cette manière vous ne regretterez pas trop le temps que vous aurez mis à suivre une petite leçon de chimie moderne.

ANCIENNE DÉFINITION DE L'ACIDE.

Je vais vous entretenir sur l'acidité, ou réaction acide. A l'école nous avons appris, dans le temps, qu'un acide est un corps qui rougit la teinture bleue de tournesol, et c'était à peu près tout. Ou bien on ajoutait: il a une saveur acide, l'hydrogène en peut être remplacé par un métal,

il a une action corrosive etc. L'acide le plus fort, c'était celui qui chassait les autres de leurs combinaisons. A cette époque on attribuait donc à la chimie, science d'origine plutôt française, un principe qui est en honneur chez nos voisins d'outre-Rhin, le principe qui dit que la force prime le droit et que la raison du plus fort est toujours la meilleure. Mais on lui fit grandement tort, nous le verrons dans ce qui va suivre.

THÉORIE DE LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE. La base de tous les progrès récents en matière de chimie théorique a été la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhénius. D'après lui, tous les électrolytes, c.-à-d., tous les corps dont la solution aqueuse est à même de transmettre le courant électrique, se trouvent, dans ces solutions, décomposés en ions. Par «ions» on entend des atomes ou des groupes d'atomes affectés de charges électriques positives ou négatives. Dans les sels, chaque atome de métal donne un ion positif, le radical acide fournit l'ion négatif. Dans les acides, c'est l'hydrogène qui fournit les ions positifs. Le sel de cuisine p. ex., mis à l'état de solution, est décomposé en grande partie en ions de Na et de Cl:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-.$$

Ces ionisations ne sont jamais complètes; ce sont des réactions incomplètes ou réversibles. A toutes ces réactions réversibles s'applique la loi des masses qui dit que pour une température donnée, il s'établit un état d'équilibre tel que le produit des concentrations indiqué à droite des flèches, divisé par le produit des concentrations à gauche, donne, comme résultat, une constante. Pour le sel de cuisine p. ex. nous aurions la formule:

$$\frac{c\ Na \times c\ Cl}{c\ NaCl} = k.$$

DISSOCIATION DES ACIDES ET DÉFINITION NOUVELLE. L'acide chlorhydrique HCl est ionisé en $H^+ + Cl^-$.

L'acide sulfurique est ionisé en $H^+ + H^+ + SO_4^{--}$.

L'acide acétique $CH_3\ COOH$ est ionisé en H^+ et CH_3COO^-.

L'acide azotique HNO_3 est ionisé en H^+ et NO_3^- etc. etc.

Vous voyez donc que tous les acides produisent des ions positifs d'hydrogène, et c'est là ce qui nous donne de suite la définition moderne d'un acide: *Un acide est un corps qui, en solution, produit des ions d'hydrogène.* Un point, c'est tout. Et si maintenant nous nous rappelons notre ancienne définition, nous dirons bien, et non sans raison, que ce sont les ions H qui rougissent la teinture bleue de tournesol, que ce sont les ions H qui ont une saveur acide, que

ce sont les ions H qui sont susceptibles d'être remplacés par un ion positif de métal, que ce sont les ions H qui exercent une action corrosive etc. C'est aux ions H en effet que sont dus tous les effets caractéristiques des acides. Et puisque tel est le cas, nous pouvons conclure qu'un acide fort est un acide qui produit beaucoup d'ions H, c.-à-d., un corps qui est ionisé en de fortes proportions.

Un acide faible n'est ionisé qu'en de faibles proportions, et la «force» d'un acide est mesurée et exprimée par son degré de dissociation électrolytique en solution normale, c.-à-d., dans une solution qui renferme, par litre, le poids moléculaire de cet acide exprimé en grammes. Cette ionisation peut être mesurée par la condutibilité électrique, et c'est ainsi qu'on a trouvé p. ex. que l'acide le plus fort est l'acide nitrique, puis vient l'acide chlorhydrique, puis seulement l'acide sulfurique. Les acides organiques (acétique, tartrique, malique etc.) sont en général des acides très faibles.

Dans une solution décinormale p. ex., l'acide azotique est ionisé dans une proportion de 93 %, HCl dans celle de 92 %, H_2SO_4 dans celle de 72 %, l'acide acétique dans celle de 1,33 %, l'acide tartrique dans celle de 10 %, l'acide carbonique dans celle de 0,17 %, l'acide malique enfin dans celle de 5 % etc.

Pourquoi alors l'acide azotique p. ex. est-il chassé des combinaisons par l'acide sulfurique qui pourtant est plus faible que lui? C'est parce que la réaction entre l'acide sulfurique d'un côté et un sel quelconque de l'acide azotique de l'autre est une réaction réversible:

$$2\ NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2\ HNO_3.$$

D'après la loi des masses nous aurons:

$$\frac{c\ Na_2SO_4 \times c\ (HNO_3)^2}{c\ (NaNO_3)^2 \times c\ H_2SO_4} = k\ *)$$

Or, l'acide azotique est volatil et s'échappe peu à peu. L'équilibre est détruit, et pour que k reste constant, il faut que la marche de la réaction continue dans le sens de gauche à droite. On peut comparer cette réaction à deux groupes de sportsmen, tirant sur une corde dans deux directions opposées. Si, dans l'un des groupes, il y a des partenaires qui fichent le camp, l'autre groupe prendra le dessus. C'est donc parce que l'acide sulfurique est plus fixe qu'il paraît être plus fort que l'acide azotique et l'acide chlorhydrique. En chimie ce n'est donc pas la force, mais, tout comme tel est le cas dans la vie pratique et comme tel a été le cas pendant la grande guerre, c'est la ténacité, la persévérance qui l'emporte. Je vais citer un autre exemple: L'acide silicique, qui est un acide des plus faibles,

*) c = concentration; k = constante.

peut, à de très hautes températures, chasser l'acide sulfurique de ses combinaisons, uniquement parce qu'il reste fixe à une température où l'acide sulfurique ne l'est déjà plus.

LES BASES. Si on neutralise un acide au moyen d'une base, il se forme un sel et de l'eau. Il faut donc que la base produise un ion complémentaire de l'ion H, pour former une molécule d'eau: HOH. C'est réellement le cas, car les bases sont définies par la faculté de produire, en dissolution, des ions négatifs OH^-. Et ce sont les ions OH qui bleuissent la teinture rouge de tournesol, ce sont les ions OH qui ont une saveur de lessive, etc.

La neutralisation des acides est caractérisée par la formation de molécules d'eau non ionisées. Nous allons voir pourquoi.

DISSOCIATION DE L'EAU. L'eau pure conduit très mal l'électricité: c'est que l'eau produit très peu d'ions, elle est très peu décomposable en ions H^+ et OH^-.

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-,$$

$$\text{et } \frac{cH^+ . cOH^-}{cH_2O} = k.$$

Comme la proportion des molécules ionisées est extrêmement minime vis-à-vis des molécules non dissociées, nous pouvons considérer le facteur H_2O comme constant dans cette formule, et nous dirons: $H.OH = k$. Cette constante est en réalité extrêmement faible: $0{,}64.10^{-14}$, ce qui veut dire que, dans l'eau, la concentration des ions H est de $0{,}8.10^{-7}$, comme celle des ions OH. Il n'y a donc, dans l'eau pure, que $\frac{8}{100\,000\,000}$ièmes de gramme d'hydrogène par litre, sous forme d'ions H. Cela semble être excessivement peu, mais ce nombre est tout de même bien défini. On sait pertinemment qu'une seule goutte d'eau renferme toujours 31 000 milliards d'ions H et autant d'ions OH.

ACIDITÉ RÉELLE ET RÉACTION DES LIQUIDES. Donc, dans un liquide quelconque, le produit des concentrations H et OH, $0{,}64.10^{-14}$, ne peut jamais être dépassé, quelle que soit l'acidité ou l'alcalinité du liquide. Il s'ensuit que toute solution aqueuse doit contenir à la fois des ions H et des ions OH, quelle que soit sa réaction. Dans un liquide acide, c'est le nombre des ions H qui prévaut, dans les liquides alcalins, ce sont les ions OH qui ont le dessus. Nous dirons donc: Une solution est neutre, si H (et OH) $= 0{,}8.10^{-7}$; elle est acide, si $H > 10^{-7}$; elle est alcaline, si $H < 10^{-7}$. Enfin, pour caractériser la réaction d'un liquide, il suffira d'indiquer sa concentration en ions H. Répétons encore une fois, puisque c'est

d'une importance capitale: *La réaction ou acidité d'un liquide, c'est sa concentration en ions H,* et l'acidité réelle d'un liquide n'est pas du tout donnée par la quantité d'acide qu'il renferme, mais *uniquement par le degré de dissociation de cet acide.*

CALCUL DE LA CONCENTRATION DES IONS H. Dans une solution d'un acide pur dans de l'eau pure, on peut facilement calculer la concentration des ions H. En effet: nous aurons, en désignant l'acide par AH,

$$\frac{A.H}{AH} = k.$$

Or, $A = H$, donc:

$$\frac{H^2}{AH} = k, \text{ ou } H = \sqrt{k.\ AH.}$$

Supposons que la solution renferme m fois le poids moléculaire de l'acide par litre (concentration moléculaire = m). La concentration AH, c.-à-d., la concentration des molécules non dissociées sera alors m—H, et nous aurons:

$$H = \sqrt{k.\ (m-H)}, \text{ c.-à-d., } H^2 - m.k + H.k = O,$$

$$\text{et } H = \sqrt{\frac{k^2}{4} + m.k} - \frac{k}{2}.$$

Appliquons cette formule à un vinaigre contenant 6 % d'acide acétique, c.-à-d., 60 g par litre. 60 étant le poids moléculaire de l'acide acétique, la concentration moléculaire du vinaigre sera égale à l'unité. La constante de l'acide acétique étant: $k = 1{,}8.10^{-5}$, son acidité réelle, c.-à-d., sa concentration en ions H sera:

$$H = \sqrt{\frac{3{,}34.10^{-10}}{4} + 1.1{,}8.10^{-5}} - \frac{1{,}8.10^{-5}}{2} =$$

$$\sqrt{0{,}0000084.10^{-5} + 1{,}8.10^{-5}} - 0{,}9.10^{-5} = 4{,}23.10^{-3}.$$

On voit bien, par cet exemple, que pour les acides faibles le premier facteur de la racine carrée: $\frac{k^2}{4}$ est une quantité négligeable, et que la valeur $\frac{k}{2}$ n'a elle aussi qu'une influence minime sur le résultat. Pour les acides faibles on peut donc réduire la formule à l'expression simple: $H = \sqrt{m.\ k}$, ce qui donne, pour le vinaigre en question: $H = 4{,}24.10^{-3}$.

TABLEAU. Dans le tableau suivant nous trouverons, dans une seconde colonne, les constantes de dissociation des principaux acides, dans une troisième, le total

en pourcents des molécules qui ont été dissociées dans une solution renfermant un poids moléculaire de l'acide dissous dans 10 litres d'eau; dans les deux dernières colonnes enfin nous trouverons la concentration des ions H d'une solution renfermant 1 % et 1 ‰ de l'acide. Ces valeurs, qui sont approximatives seulement, donneront une idée nette de la «force» des différents acides.

Tableau N° 1.

Acides.	Poids moléculaire.	Constante de dissociation (k).	Total en % des molés. dissociées en sol. 1/10 mol.	Concentration des ions H dans une solution à 1 %.	Concentration des ions H dans une solution à 1 ‰.
Acide nitrique	63	—	92 %	$1{,}6.10^{-1}$	$1{,}5.10^{-2}$
Acide chlorhydrique . .	36	—	92 „	$2{,}6.10^{-2}$	$2{,}7.10^{-3}$
Acide sulfurique. . . .	98	—	70 „	8.10^{-2}	$8{,}6.10^{-3}$
Acide trichloracétique. .	163	—	89 „	$5{,}8.10^{-2}$	6.10^{-3}
Acide oxalique	90	—	75 „	$9{,}4.10^{-2}$	1.10^{-2}
Acide sulfureux	82	$1{,}74.10^{-2}$	33 „	$8{,}3.10^{-2}$	$1{,}1.10^{-2}$
Acide phosphorique . .	98	—	30 „	$6{,}1.10^{-2}$	$8{,}7.10^{-3}$
Acide fluorhydrique . .	20	—	9 „	7.10^{-2}	$2{,}5.10^{-2}$
Acide hippurique . . .	165	$2{,}22.10^{-4}$	—	—	$1{,}14.10^{-3}$
Acide acétylacétique . .	102	$1{,}5.10^{-4}$	3,45	$3{,}67.10^{-3}$	$1{,}21.10^{-3}$
Acide formique	46	$2{,}14.10^{-4}$	5	$0{,}78.10^{-2}$	$2{,}17.10^{-3}$
Acide salicylique . . .	122	$1{,}10^{-3}$	—	—	$2{,}84.10^{-3}$
Acide tartrique	150	$9{,}7.10^{-4}$	—	$7{,}5.10^{-3}$	$2{,}5.10^{-3}$
Acide citrique	210	$8{,}2.10^{-4}$	—	$5{,}7.10^{-3}$	$1{,}95.10^{-3}$
Acide malique	134	4.10^{-4}	—	$5{,}3.10^{-3}$	$1{,}45.10^{-3}$
Acide lactique	90	$1{,}38.10^{-4}$	3,4	$3{,}85.10^{-3}$	$1{,}2.10^{-3}$
Acide succinique . . .	118	$6{,}65.10^{-5}$	—	$2{,}37.10^{-3}$	$7{,}5.10^{-4}$
Acide benzoïque . . .	122	6.10^{-5}	—	—	$6{,}9.10^{-4}$
Acide β-oxybutyrique .	104	2.10^{-5}	—	$1{,}34.10^{-3}$	$4{,}25.10^{-4}$
Acide acétique	60	$1{,}8.10^{-5}$	1,25	$1{,}7.10^{-3}$	$5{,}53.10^{-4}$
Acide butyrique. . . .	81	$1{,}49.10^{-5}$	1,10	$1{,}3.10^{-3}$	$4{,}15.10^{-4}$
Acide urique	168	$1{,}5.10^{-6}$	—	—	Sol. saturée. $2{,}88.10^{-5}$
Acide carbonique . . .	62	3.10^{-7}	0,17	$2{,}19.10^{-4}$	$6{,}95.10^{-5}$
Acide sulfhydrique. . .	34	$0{,}9.10^{-7}$	0,07	$1{,}64.10^{-4}$	$5{,}2.10^{-5}$
Acide prussique. . . .	27	$3{,}1.10^{-8}$	0,06	$1{,}06.10^{-4}$	$3{,}26.10^{-5}$
Acide phénique	94	$4{,}2.10^{-9}$	0,02	$2{,}05.10^{-5}$	$6{,}8.10^{-6}$
Acide borique	62	$1{,}7.10^{-9}$	(0,009) (saturé)	$1{,}64.10^{-5}$	$5{,}2.10^{-6}$

Pour les acides polybasiques, il n'a été tenu compte que de la première phase de dissociation.

La plus forte acidité possible est celle d'une solution 5,87-normale d'acide azotique (densité = 1,1946), dont la concentration en ions H = 2,08. La plus faible acidité possible est donnée par une solution 6,74-normale de potasse caustique (densité = 1,288), pour laquelle cH = 5.10^{-15}.

La concentration des ions OH de cette solution (la plus fortement alcaline réalisable) est de 2,28.

TITRATION. Jusqu'à ce jour on dosait l'acidité d'une solution par la titration, au moyen d'une base. De cette manière on apprend bien la quantité totale d'acide contenue dans ce liquide, mais on n'apprend rien sur son acidité réelle, c.-à-d., sur sa concentration en ions H. Que si: il y a exception pour les acides très forts tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, parce que ceux-ci sont presque complètement ionisés (au-delà de 90 %). Mais pour les acides faibles, peu ionisés, la titration ne nous fournit aucune indication au sujet de l'acidité réelle.

Ainsi p. ex.: 100 cm³ de HCl décinormal ionisé à 92 % réclament, à la titration, 100 cm³ de soude caustique décinormale, tout comme 100 cm³ d'acide acétique décinormal, ionisé seulement à 1,33 %. A la titration nous trouvons donc la même quantité d'acide, tandis qu'en réalité l'acidité, c.-à-d., la concentration H du HCl est plus de 70 fois celle de l'acide acétique.

EFFET DE LA DILUTION. Voici un autre fait à envisager: Le pourcentage des molécules ionisées croît avec la dilution. Cet effet n'a guère d'importance pour les acides forts presque complètement ionisés en toute concentration. Mais pour les acides faibles, cet effet se fait très bien valoir par le fait que l'acidité réelle (saveur acide etc.) de leurs solutions ne diminue que très peu avec la dilution.

La dilution d'une solution d'acide tartrique au dixième p. ex. ne réduit l'acidité qu'à la moitié, parce que l'ionisation en est quintuplée. Il en est de même, et en de plus fortes proportions encore, pour l'acide acétique; c'est ce qui explique qu'à un degré de dilution égal, du moment que cette dilution est très forte, l'acide acétique a une saveur tout aussi acide que l'acide chlorhydrique qui, pourtant, est au delà de 10 000 fois plus fort que l'acide acétique.

EFFET DES SELS DU MÊME ACIDE. Il y a un autre facteur enfin qui a une influence importante sur le degré de la dissociation, c.-à-d., sur l'acidité réelle d'un acide: C'est la présence d'un sel du même acide. Ce facteur se fera sentir surtout dans les acides faibles.

Prenons p. ex. l'acide tartrique, dont nous remplacerons la formule chimique par le symbole TH. Nous aurons:

$$TH \rightleftarrows T^{--} + H^{+}, \text{ et } \frac{[T]\,[H]}{[TH]} = k. \text{ **)}$$

Ajoutons du tartrate neutre de potassium que nous symboliserons par TK, et nous aurons:

$$TK \rightleftarrows T^{--} + K^{+}.$$

Nous avons ajouté ainsi une énorme quantité d'ions T qui se retrouveront comme facteur dans le numérateur de la constante de TH. Pour que k reste constant, il faut que le dénominateur augmente aussi, alors que l'autre facteur du numérateur H^{+} diminue, ce qui veut dire qu'il faut que la réaction de la dissociation de l'acide tartrique fasse marche en arrière. Il s'ensuit une diminution notable de la concentration des ions H, c.-à-d., de l'acidité réelle.

ATTAQUE DES CONDUITES PAR L'EAU. — RÔLE DU GYPSE.

L'agressivité d'une eau vis-à-vis du fer dépend avant tout et presque exclusivement de l'acidité réelle du facteur [H] de cette eau. Dans les eaux souterraines, pratiquement parlant, la concentration en ions H dépendra exclusivement de la dissociation de l'acide carbonique de cette eau. Cet acide est ionisé partiellement, selon la formule:***)

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H + HCO_3, \qquad (1)$$

et nous aurons:

$$\frac{[H].\,[HCO_3]}{[H_2\ CO_3]} = k_1. \qquad (1a)$$

Si cette eau, comme tel est toujours le cas, contient en outre des bicarbonates, disons du bicarbonate de calcium, celui-ci sera, lui aussi, ionisé en grande partie:****)

$$ca\ HCO_3 \rightleftarrows ca + HCO_3 \qquad (2)$$

et, d'après la loi des masses:

$$\frac{[ca].\,[HCO_3]}{[ca\ HCO_3]} = k_2. \qquad (2a)$$

**) [TH] veut dire: concentration moléculaire de TH = cTH.

***) Les signes + et — dont se trouvent affectés les atomes et les groupes d'atomes qui représentent des ions, seront omis dorénavant, pour des raisons de simplicité.

****) ca = ½ atome de Ca, monovalent.

Le bicarbonate de calcium ajoute donc une forte quantité de nouveaux ions HCO_3 à ceux provenant de l'ionisation de l'acide

carbonique (1). Par là nous avons augmenté l'un des facteurs du numérateur de la constante (1a), le facteur [HCO_3] ; il faut donc, puisque k_1 doit rester constant, diminuer [H] et augmenter le dénominateur, et la réaction (1) ira en sens inverse: la dissociation de l'acide carbonique diminuera, la concentration en ions H s'affaiblira, l'eau deviendra «moins acide», moins agressive. Cet équilibre étant établi, ajoutons à cette eau du gypse, c.-à-d., du $Ca\,SO_4$. Ce sel sera presque complètement dissocié:

$$Ca\,SO_4 \rightleftarrows Ca + SO_4. \qquad (3)$$

Puisqu'en même temps le gypse est assez soluble, nous aurons par là augmenté considérablement la concentration des ions Ca. Or, ce facteur [Ca] se trouve dans la formule de la constante k_2 du bicarbonate (2a). Le numérateur a donc augmenté; k_2 devant rester constant, il faut que le dénominateur augmente également, c.-à-d., il faut que la réaction 2 se développe de droite à gauche, ce qui veut dire que le gypse diminuera l'ionisation du bicarbonate de calcium. Mais par là il diminuera, dans la même mesure, l'action de ce sel sur l'ionisation de l'acide carbonique qui, de son côté, se dissociera en proportion plus forte, fournissant une concentration plus élevée d'ions H. Donc, par l'ajoute d'un sel parfaitement neutre, nous avons augmenté l'acidité de l'eau et son agressivité vis-à-vis du fer.

J'ai réussi à rendre visible, à démontrer «ad oculos» cette augmentation de l'acidité de l'eau par l'ajoute du gypse. En faisant passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau à laquelle on a ajouté du carbonate de calcium pur en poudre fine, on prépare une eau dure, riche en bicarbonate de calcium et en acide carbonique libre. On ajoute de la teinture de tournesol, on laisse déposer et on verse le liquide clair dans deux cylindres en verre identiques. Dans l'un des cylindres on ajoute un peu de sulfate de calcium très pur, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Après 4 à 6 jours, quelquefois plus tôt déjà, quand la teneur en acide carbonique de l'eau s'est mise en équilibre avec celle de l'air, l'eau du cylindre contenant du gypse aura pris une teinte plus rouge que l'autre; elle est donc plus acide, et cela à cause de la dissociation plus forte de son acide carbonique.

D'après ce qui vient d'être dit, l'action destructive du gypse, souvent présumée et prétendue, semble donc être définitivement expliquée et démontrée.

EFFET DES ÉLECTROLYTES. Nous avons dit tout à l'heure que, dans un liquide neutre, la concentration des ions H ainsi que celle des ions OH, serait égale à $0{,}8.10^{-7}$. Or, d'après les dernières recherches, cela n'est pas toujours le cas. En effet: par la dissolution, dans l'eau,

de sels neutres qui sont de bons électrolytes, de chlorures p. ex., on augmente la dissociation de l'eau. C'est un fait qui n'était que soupçonné quand je l'ai mentionné pour la première fois, en 1917. Aujourd'hui il est établi avec certitude. On pourrait citer une infinité d'exemples à l'appui. On sait depuis longtemps p. ex. que l'inversion du sucre, fonction de la concentration des ions H, est accélérée par la présence de sels électrolytes. La formation de la rouille du fer, fonction des ions H, est notablement accélérée à son tour. *Paul,* dans ses travaux sur l'acidité du vin, a constaté que la concentration des ions H augmente si on ajoute au vin du Na Cl. J'aurai l'occasion de citer d'autres exemples encore dans un prochain travail.

Par l'augmentation de la dissociation de l'eau, sa teneur en H croît de la même manière que celle des ions OH. L'eau devient donc à la fois plus acide et plus alcaline. Or, pour tous les phénomènes qui sont une fonction de l'acidité réelle, c.-à-d., de la concentration des ions H, c'est exclusivement celle-ci qui entre en ligne de compte; la présence des ions OH ne compte pas, et réciproquement.

APPLICATIONS. LES VINS ACIDES. («LE GRECHEN»). Je suis arrivé à la fin de la partie théorique que je vous prie de souligner par un grand soupir de soulagement. Mais comme il n'y a qu'en tapant sur les clous qu'on les enfonce, nous allons appliquer immédiatement les connaissances ainsi acquises à quelques faits tirés de la vie pratique. Cela me permettra de vous familiariser un peu avec ces théories et de mieux vous montrer ce qu'elles valent.

Comme premier sujet d'interprétation nous choisirons celui qui s'impose spontanément dès que, dans le Grand-Duché, on parle d'acidité. Vous devinez bien qu'il s'agit de notre vin national, du «Grechen». Le Grechen est plus ou moins acide, plutôt plus que moins. Et si nous parlons de l'acidité du vin, il va sans dire que nous entendrons par là, en gens instruits et imbus des théories chimiques modernes, son acidité réelle, sa concentration en ions H, et non pas ce que les chimistes d'antan appelaient l'acidité; ils indiquaient, par là, la quantité totale d'acide contenue dans le vin et évaluée par titration. Dans ma carrière d'expert-chimiste et de dégustateur officiel de vins j'ai pu constater, depuis de longues années, qu'à force de s'entraîner on peut bien arriver à évaluer assez exactement, par simple dégustation, la teneur d'un vin en alcool ou en extrait sec p. ex. Mais on se tromperait, et souvent d'une manière extraordinaire, en voulant estimer ainsi ce qui, autrefois, a été appelé l'acidité, c.-à-d., la quantité totale d'acide du vin. D'après ce que nous venons de voir, la quantité d'acide

contenue dans un vin et l'acidité réelle d'un vin sont deux choses très différentes. C'est comme qui dirait en allemand: «Wie sauer *ist* ein Wein und wie sauer *schmeckt* ein Wein, sind ganz verschiedene Begriffe.»

L'acide qui, dans le vin, joue le rôle prépondérant sous le rapport de la saveur acide, est l'acide tartrique. Le Grechen le plus acide que nous ayons jamais eu, celui des années 1912 et 1913, considéré comme un cru imbuvable même par les patriotes les plus fervents, avait atteint un degré d'acidité de $1{,}6.10^{-3}$ au maximum, ce qui correspond à peu près à une solution d'acide tartrique de $^1/_2$ °/₀₀. Les Grechen récoltés en de bonnes années renferment couramment 1,5 °/₀₀ d'acide tartrique libre, et même les Bordeaux en contiennent ordinairement 1 °/₀₀. D'après notre tableau, cela correspondrait à une acidité réelle de $2{,}5.10^{-3}$. On voit donc que, s'il n'y avait, dans les vins, que de l'acide tartrique à l'état d'acide libre, nos vins indigènes et tous les vins en général seraient horriblement acides. Heureusement il y a, dans tous les vins, à côté de l'acide tartrique libre, plus ou moins de tartrates, dont nous venons d'apprendre l'intervention adoucissante et conciliante. Aussi un chimiste à la hauteur des théories modernes ne se fera-t-il plus surprendre à vouloir juger la saveur acide d'un vin d'après le chiffre de l'acidité totale; il aura soin de doser, à côté de ce chiffre, l'acide tartrique combiné, et la relation des deux chiffres lui permettra d'évaluer l'acidité réelle, c.-à-d., la saveur acide du vin. J'ai été maintes fois dans le cas de pouvoir constater qu'un vin contenant moins d'acide qu'un autre avait une acidité réelle, une saveur acide plus grande que ce dernier.

AIGREURS D'ESTOMAC OU PYROSIS. („SOU'D-BRENNEN").

Nous possédons tous un indicateur plus ou moins sensible à un excès d'acidité réelle, d'ions H donc, non pas d'acide. C'est notre estomac, ou mieux encore notre appareil digestif en général qui, très avancé en sciences chimico-physiques, ne s'occupe nullement de la quantité d'acide en pourcents, mais uniquement de l'acidité réelle, et il proteste par des aigreurs, le «soda» ou «pyrosis» *(«Sou'dbrennen»)*, contre la concentration trop élevée des ions H. La preuve en est celle-ci: Vous aurez tous été dans le cas déjà de déguster plus ou moins copieusement le moût doux de notre Moselle, pendant les vendanges du mois d'octobre. Vous n'en aurez jamais eu le soda. Et dire que ce moût présente pourtant, dans les années ordinaires, une acidité totale à peu près deux fois plus forte que celle des Grechen les plus acides. C'est qu'en réalité ces moûts sont moins acides; ils renferment encore tout le tartre (tartrate acide de potassium) qui va se précipiter seulement, en grande partie du moins, pendant la fermentation. C'est ce tartre qui réprime

l'ionisation de l'acide tartrique et qui diminue par là, et notablement, l'acidité réelle.

RÉDUCTION DE L'ACIDITÉ DU VIN. DILUTION («WEINVERBESSERUNG.») Au courant de la guerre, le professeur *Paul* de Munich avait proposé d'ajouter aux vins du tartrate de potassium pour en diminuer l'acidité et pour économiser du sucre. Si votre Crechen est par trop acide et si, pour neutraliser une partie de cet acide, vous lui ajoutez un peu de bicarbonate de soude p. ex., la réduction de la saveur acide sera notablement plus grande que celle qui correspondrait à la quantité d'acide neutralisée, parce que le tartrate de sodium ainsi formé réduit encore l'ionisation de l'acide.

Passons à autre chose! — Nous avons vu que la dissociation des acides faibles augmente avec le degré de dilution. Si donc vous diluez un vin avec de l'eau, son acidité réelle, c.-à-d., sa saveur acide est loin de diminuer dans la même proportion. Tous les autres goûts du vin disparaissent rapidement, mais l'acidité persiste et prédomine de plus en plus; à la fin du compte vous n'avez plus qu'une eau acidulée. La proportion d'acide est de beaucoup inférieure à celle des autres composants pourtant.

Dans une de mes expériences j'avais un jour en main un vin d'une acidité réelle de $1{,}25.10^{-3}$; après mouillage au volume double, son acidité restait $1{,}18.10^{-3}$. Avec la dilution de 20 % autorisée par notre loi sur les vins, son acidité se maintenait à $1{,}19.10^{-3}$, elle n'avait diminué que de 5 % à peine.

Voilà pourquoi je suis un adversaire convaincu de notre système de «*Weinverbesserung*» par mouillage, au moyen d'eau sucrée. Cette ajoute d'eau qui n'est tolérée dans aucun pays du monde, excepté en Allemagne dont nous avons copié notre loi sur les vins, et en Suisse, a le privilège douteux de sentir particulièrement la fraude, tout comme le mouillage du lait etc. Son but, qui est la réduction de l'acide, n'est atteint qu'en proportion très minime, nous venons de le constater. Et puis il y a que notre vin, qui est déjà trop faible en matières extractives, s'en trouve encore plus fortement dilué.

La saveur acide du vin est une fonction de sa concentration en ions H. Pour tous les vins cette concentration varie entre les limites extrêmes de $1{,}7.10^{-4}$ à $1{,}6.10^{-3}$. Ces limites sont à peu près celles, en même temps, que notre organe du goût est encore à même d'évaluer lors des essais de dégustation. Nous ne reconnaissons plus guère de saveur acide à 10^{-4}, et à partir de 10^{-3} nous ne percevons plus de différences d'acidité du tout.

Mais, pour que notre entretien ne tourne pas trop à l'aigre, quittons pour le moment les vins acides et parlons de choses plus douces.

SUCRES PURS ET IMPURS. Un jour, avant la guerre, Monsieur *Jobert*, le sympathique directeur de la Maison Mercier à Luxembourg, me rendit attentif au fait qu'en Champagne les vignerons prétendaient généralement que, pour sucrer le vin, il fallait moins de sucre égyptien (sucre de canne) que de sucre raffiné de betteraves. Le fait paraissait tout à fait paradoxal, puisque, au point de vue chimique, le sucre de canne et le sucre de betteraves représentent tous deux de la saccharose. Il n'y a qu'une différence posible, c'est que le sucre raffiné de betteraves est très pur; il contient 99 % de saccharose et au delà, tandis que le sucre égyptien est moins pur. On aurait dû s'attendre au contraire par conséquent. Aussi cette observation n'était-elle pas sans m'intriguer fortement. Je me disais bien que, si les Champenois affirment pareille chose, c'est qu'ils se basent sans doute sur quelque fait réellement observé, et combien de fois déjà l'expérience n'est-elle venue corriger la théorie? Or, pendant la guerre, nous avons eu la preuve certaine que M. Jobert et les Champenois auxquels il se référait, avaient dit vrai.

CONFITURES ET MARMELADES. Vous vous rappellerez sans doute que, pendant la seconde moitié de la guerre, quand le charbon commençait à se faire rare et cher, on ne nous fournissait plus que du sucre jaunâtre, non raffiné. Ce sucre ne renfermait plus que 94 % de saccharose, au lieu de 99 %. Eh bien, partout alors les ménagères ont pu faire l'expérience que, pour sucrer leurs marmelades et confitures, la quantité de sucre à ajouter était moindre du moment qu'on se servait de ce sucre impur. Il est évident qu'il fallait chercher l'explication de cette constatation étrange dans les impuretés de ce sucre. Elle y fut trouvée, et elle fut très simple.

On sucre les confitures pour masquer le goût acide des fruits. L'acide des fruits est l'acide malique (Apfelsäure). Or, les impuretés du sucre sont constituées en majeure partie par du malate de potassium, sel de l'acide malique. Nous nous trouvons donc en présence du même phénomène que nous avons eu l'occasion de mentionner plus haut au sujet de l'acide tartrique respectivement du tartrate de potassium. Le malate de potassium, fortement ionisé, réduit notablement la dissociation de l'acide malique et diminue ainsi la saveur acide des fruits. Voilà pourquoi il fallait moins de sucre; il y avait moins d'acidité à masquer.

TARTES ET ORANGES. Je suis grand amateur de tartes, de tartes aux groseilles vertes surtout ou groseilles à maqueraux («Kre'schelstârt»), à tel point que, chaque fois qu'on m'en offre, j'ai à souffrir de l'estomac — après! Cet inconvénient, car ç'en est un je vous assure,

s'explique facilement par le fait que les premières fournées de la saison sont préparées régulièrement avec des groseilles insuffisamment mûries; elles renferment par conséquent de l'acide malique libre en concentration très forte. Pour masquer la saveur acide, on sucre la tarte au moyen de sucre pulvérisé. Or, si de cette manière le goût est corrigé, l'acidité n'en persiste pas moins, et les suites s'en font valoir quand même. Lors d'une pareille mésaventure, il m'est venu alors l'idée que voici: On emploie le sucre en poudre pour sucrer des fruits trop acides, des oranges, des tartes aux prunes, des tartes aux quetsches, aux groseilles vertes etc. Si donc on ajoutait à ce sucre en poudre un peu de malate de potassium ou de sodium, sels absolument inoffensifs et composants naturels de tous les fruits, on réaliserait un bénéfice double. Tout d'abord, d'après ce que nous venons de voir, on économiserait du sucre. Ensuite, au lieu de masquer tout simplement l'acidité, on la diminuerait et même notablement. Vous voyez d'ici l'avantage évident qui en ressortirait: dans tous les cas on supporterait, sans désagrément, au moins un morceau de «*Kre'schelstârt*» en plus!

Dans une seconde conférence je vous parlerai du rôle important que l'acidité est appelée à jouer dans la physiologie du corps humain.

MESURE DE L'ACIDITÉ RÉELLE. Vous voyez donc, par ces quelques exemples, l'importance qui revient à la concentration des ions H d'un milieu liquide, et nous devrons bien dire un mot sur les manières dont on mesure cette concentration. La méthode classique, et la plus exacte en même temps, est celle dite des piles à gaz. Au moyen d'une électrode à hydrogène et d'une électrode normale au calomel, et en se servant d'un potentiomètre Poggendorff et d'un électromètre capillaire, on mesure la différence de potentiel entre l'électrode hydrogène et le liquide en question. Cette différence de potentiel varie en sens inverse de la concentration du liquide en ions H. Cette méthode est très élégante et très exacte, mais elle exige beaucoup de temps, à cause des réglages délicats et des nombreux contrôles et essais à blanc à faire avant qu'on puisse avoir des résultats certains. Je suis bien en possession de tous les appareils nécessaires à ces déterminations, et j'en avais fait quelques-unes au début de la guerre, au cours de mes heures perdues, mais, faute de temps, j'ai bien peur que tous ces beaux appareils ne soient indéfiniment condamnés à rester ensevelis dans les armoires, couverts de rouille et de poussière.

C'est depuis des années déjà que je profite de mes heures de loisir pour étudier les questions de l'action des ions H sur les métaux. A chaque instant j'avais besoin alors de connaître la concentration des ions H des eaux ordinaires. A force d'étudier cette

question, je suis arrivé, en 1917, a prouver le premier que, dans les eaux ordinaires, on peut facilement calculer cette concentration H. J'aurai l'honneur de vous développer cette méthode dans ma prochaine conférence.

INDICATEURS. Il y a enfin une méthode facile, plus ou moins approximative, celle des indicateurs. Vous savez tous que les indicateurs sont des substances colorantes ou colorées qui changent de couleur à une concentration donnée des ions H. Le doyen de ces indicateurs, celui que vous connaissez tous, c'est la teinture bleue de tournesol qui vire au rouge à 10^{-7} environ. Depuis on a trouvé toute une série d'indicateurs, et il y en a aujourd'hui qui virent aux concentrations H les plus différentes. Je vous présente ici une collection de quinze de ces indicateurs; pour chacun d'eux vous pouvez voir la coloration qu'il prend aux douze degrés d'acidité suivants: 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-12}, c'est-à-dire, dans les liquides dont la concentration en ions H varie entre un gramme et un trillionième de gramme (ou millionième de millième de milligramme) par litre. Ils sont rangés par ordre d'acidité décroissante. Ainsi, le premier de ces indicateurs, le violet de méthyle, vire entre 1 et 10^{-0}; sur le tableau on peut voir alors que les points de virements se trouvent déplacés régulièrement vers la droite jusqu'au dernier, la thymolphtaléïne, qui ne se décide à virer que vers 10^{-11}. Si maintenant vous avez un liquide incolore ou peu coloré dont vous voulez connaître la concentration des ions H, c.-à-d. l'acidité exacte, vous y ajoutez une goutte de rouge congo p. ex. S'il prend une coloration orange, c'est que son acidité est comprise entre 10^{-5} et 10^{-12}. Puis on ajoute du paranitrophénol etc., jusqu'à ce qu'on tombe sur un indicateur dont le point de virement coïncide avec la réaction du liquide examiné. Il va de soi qu'on peut augmenter considérablement la sensibilité de la méthode, en divisant chacune des puissances de 10 de mon tableau en dix unités de nouveau.

APPLICATIONS DES INDICATEURS: LAIT, VIN, VINAIGRE. Il va sans dire qu'on ne choisira cette méthode que pour les concentrations situées à proximité des points de virement. Afin de vous donner un exemple pratique, je vais vous citer une application de cette méthode en usage dans les hôpitaux suisses, pour se renseigner sur le degré de fraîcheur du lait qu'on achète. — Tout frais, le lait a une acidité de 10^{-7}. Sous l'influence du bacille de l'acide lactique, cette acidité augmente lentement et progressivement, et dès qu'elle atteint le chiffre de 10^{-6}, la caséine du lait est coagulée, et le lait tourne à l'ébullition. On verse donc un peu de lait dans une tube à essai, on y ajoute un peu d'une solution

d'alizarine à l'alcool — l'alizarine vire entre 6 et 7 — et on compare la couleur du mélange aux types de mon tableau. Le lait frais se teindra en violet; s'il prend une teinte jaune, il est sur le point de se cailler.

Je suis en train de préparer un tableau semblable permettant de constater rapidement la saveur acide d'un Grechen. Si cela réussit, on trouvera ajoutée peut-être, un jour ou l'autre, sur la carte des vins, à côté de chaque cru, la nuance de l'indicateur correspondant à son goût acide.

Passons à une application appartenant au domaine de la chimie analytique: Le vinaigre, acide acétique dilué, est parfois falsifié par l'ajoute d'un acide minéral, d'acide chlorhydrique p. ex., ou d'acide sulfurique. La recherche de cette falsification par les méthodes ordinaires n'est pas facile du tout. Les indicateurs par contre nous fournissent un moyen très simple pour constater la moindre ajoute d'un de ces acides forts. En effet: l'acide acétique le plus fort ne peut dépasser une acidité de 10^{-2} et, pratiquement parlant, un vinaigre ordinaire renfermant toujours des traces de sels acétiques, ne peut avoir une acidité supérieure à 10^{-3} ou 10^{-4}. On n'aura donc qu'à ajouter, à une petite quantité de vinaigre, quelques gouttes d'un indicateur virant au deça de cette acidité (violet de méthyle, jaune de métanile), pour reconnaître s'il y a un acide minéral ou non. Car une ajoute de moins d'un dixième, voire d'un centième pourcent d'un de ces acides ferait virer ces indicateurs.

RÔLE DE L'ACIDITÉ DANS L'EXPERTISE DES ÉCRITURES.

Enfin, pour bien vous montrer que la concentration des ions H peut venir en ligne de compte dans les circonstances les plus invraisemblables, je vous dirai, pour finir, un mot des effets de l'acidité dans l'expertise d'écritures.

Je vais vous parler du cas où il s'agit de reconstituer des traits d'écriture disparus, par grattage p. ex.

Nous avons à distinguer deux cas: 1) On a en main la feuille-même sur laquelle se trouvaient les lettres ou chiffres effacés.

2) On ne possède plus ni écriture ni feuille. Dans les deux cas il est très souvent possible de faire réapparaître l'écriture, grâce aux ions d'hydrogène. Pour faire réapparaître un mot enlevé au grattoir, on humectera l'endroit suspect au moyen d'une solution de nitrate d'argent à 4 %, et on exposera le papier au soleil. Les traits réapparaissent en quelques minutes, en brun foncé, sur un fond brun clair. Envisageons maintenant le second cas, celui où le document a complètement disparu. Dans ce cas il faut et il suffit qu'on réussisse à se procurer une feuille de papier qui ait été en

contact immédiat avec l'écriture disparue, la feuille de vis-à-vis d'un registre p. ex., ou la seconde feuille d'une lettre, l'enveloppe dans laquelle se trouvait la lettre disparue etc. Pour faire réapparaître l'écriture disparue, nous n'aurions qu'à appliquer le même traitement que tantôt à la face de la feuille qui touchait l'écriture; celle-ci apparaîtra en sens inverse alors, de gauche à droite.

Cette expérience très curieuse ne réussit qu'avec des encres qui ont une acidité d'au moins 10^{-6}, ce qui est le cas pour toutes les encres ordinaires à l'exception des encres à copier et des encres à couleur. L'explication du phénomène est celle-ci. De tous les ions existants, les ions H sont ceux qui sont les plus mobiles et qui voyagent le plus vite. Les ions H de l'encre pénètrent dans le papier et même dans un autre papier en contact avec l'écriture. Ces ions H transforment la cellulose en une matière plus fortement réductrice, ce qui fait qu'à la lumière le sel d'argent se réduit plus vite aux endroits où les ions H ont passé.

Pour celui qui n'aura pas à sa disposition de l'azotate d'argent, l'expérience réussira presque tout aussi bien avec un fer à repasser très chaud. On n'aura qu'à le passer très vite sur le papier de sorte que celui-ci en sera légèrement bruni; l'écriture invisible apparaîtra immédiatement. Cette dernière méthode est moins sensible pourtant que la première, mais elle a l'avantage que l'écriture ainsi développée se conserve indéfiniment, ce qui n'est pas le cas pour les traits développés au nitrate d'argent.

Malheureusement, pour que cette expérience réussisse, il faut que l'écriture en question soit relativement fraîche; après trois ou cinq semaines, suivant l'encre employée, elle ne réussit plus.

Mesdames, Messieurs,

FIN ET MORALE. Je suis arrivé à la fin de mon exposé. Il vous aura donné une idée des connaissances multiples que la chimie de nos jours exige de la part de quiconque veut rester à la hauteur de ses interminables progrès. Il vous aura démontré, en même temps, qui l'acidité est tout de même susceptible d'une définition bien autrement précise et profonde que celle qui parlait naïvement de la seule faculté de rougir le papier bleu de tournesol. J'ose donc espérer que vous aurez trouvé le problème de l'acidité intéressant à plus d'un point de vue, et que les applications que j'ai eu l'occasion de citer, pourront vous rendre service dans la vie pratique. J'aurai atteint, dans tous les cas, que vous boirez désormais votre verre de Grechen en hommes avisés et instruits. Vous le boirez avec la conviction de lui avoir arraché le secret de ses équilibres et de ses constantes. Et si, lors de vos exercices profondément savants sur la concentration des ions

d'hydrogène de quelque bonne bouteille de votre cave — ou de celle de votre ami, vous n'arriviez pas à vous mettre d'accord au sujet de quelque question d'équilibre ou de réversibilité, je serai entièrement à votre disposition pour vous aider à vider et le différend et l'objet du litige.

Miscellanées.

1. Le vin luxembourgeois.

Nous lisons dans les »Nouvelles»:

Nous l'aurons, paraît-il, bientôt à bon compte Et il fera une rude concurrence au classique pinard. Il se confirme, en effet, que si le traité commercial se conclut avec le Luxembourg, ce dont on a presque l'assurance, les vins non mousseux de ce pays entreront en Belgique en franchise de droits de douane et d'accise. Au surplus, la «Revue vinicole belge» dit avoir obtenu de source bien informée le renseignement suivant: Les vins sont libres de droits de douane à l'entrée en Belgique. Toutefois, les vins étrangers importés acquittent un droit d'accise. Les vins indigènes, sauf les vins mousseux et les vins de raisins secs ne sont pas soumis à l'accise. L'art. 6 de la Convention belgo-luxembourgeoise stipule que «les vins naturels indigènes non mousseux fabriqués à l'aide de raisins frais ne pourront être grevés d'un droit d'accise».

Il en résulte que les vins du Grand-Duché entrant en Belgique ne seront grevés d'aucun droit, dès la mise en vigueur de la Convention.

Mais gare aux abus. On sait que le petit vin de Luxembourg est particulièrement capiteux. Et ce n'est pas pour rien qu'on le qualifie de vin gris, car il est très grisant...*) «Ind. luxbg.», 18 janv.

2. Jean Bernard.

Es war an einem von diesen wundervollen Nachmittagen, wie uns dieser Herbst sie Tag um Tag schenkte. Staubweiß die Straßen, leuch-

*) Les «Nouvelles» ont trop bonne opinion de notre Grechen, sous ce rapport. Vous vous trompez, Messieurs, le petit vin de notre Moselle n'est pas capiteux du tout. Son fort — et son faible — est plutôt celui d'être âpre et dur et de se rapprocher même, en partie, du «vile Sabinum» dont le poète Horace se plaît tant à relever, dans ses odes, le caractère maussade et peu aimable... Le cru de l'année 1921, il est vrai, fera un vin franchement capiteux, voire même généreux, mais ne vous y fiez pas trop! Je suis sûr que ce n'est qu'un leurre destiné à amener plus rapidement l'accord belgo-luxembourgeois. Timendi sunt Danai et dona ferentes... Ed. P.