Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 43 (1917)

Artikel: Démonstration d'un colorimètre de précision
Autor: Bernoulli, A.L.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743037

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 31.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

DÉMONSTRATION

D'UN

COLORIMÈTRE DE PRÉCISION

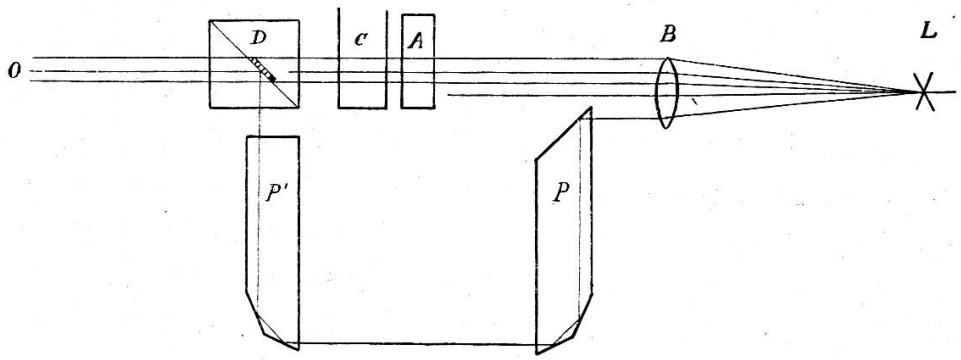
PAR

A. L. BERNOULLI (Bâle).

Communication faite à la réunion de la Société Suisse de Chimie
à Berthoud, le 3 mars 1917.

Le principe de la construction du nouveau colorimètre de précision est indiqué par l'examen de la Fig. ci-dessous. La lumière d'une lampe à incandescence, en verre dépoli, d'environ 50 bougies, est rendue à peu près parallèle par la lentille B. La moitié supérieure de ce faisceau lumineux traverse, dans la cuvette C, la solution de contrôle de concentration connue, pour éclairer ensuite le champ périphérique d'un prisme photométrique D, disposé suivant le principe de Lummer-Brodhun. La partie inférieure du faisceau lumineux parallèle traverse les deux prismes à réflexion P et P′ pour arriver par dessous sur le plan de séparation du prisme D. Cette partie médiane du prisme qui, au contraire de sa périphérie qui est transparente, est à réflexion totale, dirige la lumière parallèlement à l'autre faisceau vers l'oculaire O. Si le réglage de celui-ci est tel que l'observateur voie nettement la ligne de séparation qui sera en forme de cercle, il est évident que la périphérie du champ visuel ne sera éclairée que par de la lumière provenant de C, alors que son centre ne le sera que par celle

provenant de P'. On plonge les deux prismes dans un *récipient quelconque* qui contient la solution dont la concentration est à déterminer.



Ce dernier dispositif distingue le nouveau colorimètre de tous les autres appareils analogues que je connaisse. Nous remplaçons les cylindres de verre à bases plan-parallèles et à montures à vis qui sont relativement couteux et souvent peu avantageux par des cuves à cristallisation, ou autres récipients quelconques. Comme on évite de cette façon le nettoyage assez long du cylindre, on peut exécuter de nombreuses déterminations les unes après les autres avec n'importe quel vase. Il est possible, de plus, de suivre le processus d'une réaction quelconque pour laquelle un composant colorant se forme et disparaît. Si l'on emploie des vases de profondeur suffisante, la formation d'un *précipité* n'empêche même pas l'emploi du colorimètre. Notre appareil, par exemple, permet lorsqu'on précipite du plomb en solution aqueuse avec un excédent de bichromate, d'en déterminer immédiatement par voie colorimétrique la quantité employée. On peut, de même, exécuter des mesures à des températures élevées.

Cette application et d'autres de notre appareil à l'analyse quantitative, permettent une grande exactitude de lecture dans les mesures. La distance du prisme mobile P au prisme fixe P' est déterminée à $^1/_{10}$ de mm. près au moyen d'un vernier et d'une loupe fixés près de l'oculaire. Le zéro de l'appareil, soit la distance d_0 qu'on note pour un éclairage égal du champ visuel, *lorsque la concentration de la cuvette C est la même que celle du vase inférieur* peut être déterminée une fois

pour toutes pour une solution quelconque, mais ne peut naturellement être valable que pour un diamètre arbitraire de la cuvette C.

De plus, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la relation entre le zéro et la *couleur* que pour des solutions rouges, lorsque l'on désire une très grande approximation. En effet, les moyennes de 6 lectures chaque fois ont donné pour la valeur du zéro les chiffres suivants, pour trois solutions, l'une de fuchsine, la seconde de bichromate de potasse, la troisième d'ammoniaque à l'oxyde de cuivre :

d_o rouge	d_o jaune	d_o violet
$d_o = 0{,}97\,(8)$ cm.	$1{,}00\,(6)$ cm.	$1{,}01\,(5)$ cm.

Le zéro de l'appareil ne dépend *pas* non plus de la concentration ; en effet sa valeur, dans les limites de notre erreur personnelle d'observation, a été trouvée identique pour deux solutions d'ammoniaque à l'oxyde de cuivre, à $^1/_{10}$ et $^1/_{100}$ de la normale, comme on le voit par les chiffres qui suivent :

Cu $^1/_{10}$ — normal	Cu $^1/_{100}$ — normal
$d_o = 1{,}01\,(5)$ cm.	$1{,}01\,(6)$ cm.

Une question importante reste cependant encore à déterminer, c'est de savoir avec quelle exactitude, surtout pour des concentrations relativement faibles, la proportionnalité subsiste entre le degré de dilution et l'épaisseur de la couche. Pour savoir ce qui en est, nous avons comparé les concentrations relatives de deux solutions de bichromate de potasse à $^1/_5$ et $^1/_{30}$ de la normale, dont l'épaisseur des couches à traverser devaient par conséquent être entre elles comme 1 : 6. La valeur de 1,006 pour le zéro, déterminée comme il a été dit plus haut pour la solution de bichromate la plus concentrée, permet de calculer que pour la solution six fois plus étendue, cette valeur sera de $6 \times 1{,}006$ soit 6,03 (6) cm. La valeur observée a été de 6,04 (3) en concordance très satisfaisante avec le calcul. La proportionnalité demandée est donc atteinte d'une façon encore tout à fait exacte pour de faibles concentrations de ce genre. En ce qui concerne l'exactitude relative par rapport à la quantité de substance contenue dans la solution examinée, nos essais permettent de tirer la conclusion suivante : nous

avons employé environ 50 cm³ de solution qui contenait en chiffres ronds 0,5 gr. de substance. L'écart est par conséquent sûrement plus faible que 0,0007 gr., c'est-à-dire que la faute possible, faite lorsque l'on dilue la solution avec une burette, sera d'environ $6 \times 0{,}1$ cm. $= 0{,}6$ cm., correspondant à 0,0010 gr. de substance et est certainement plus grande que l'erreur de mesure qui pourrait se produire lors de l'observation optique, si la proportionnalité entre l'absorption et l'épaisseur de la couche n'est plus tout à fait rigoureuse.

Il est nécessaire, pour compléter, de dire que l'appareil qui a fait l'objet de la communication faite à Berthoud, et avec lequel les différentes mesures mentionnées ici ont été exécutées, diffère en un point assez important de l'appareil définitif tel qu'il est figuré à la planche. Chacun des prismes P et P′ y présente *deux* surfaces de verre réfléchissantes qui font avec le rayon réfléchi un angle de $22\,{}^1/_2{}^\circ$. Cette disposition est nécessaire parce que les indices de réflexion du verre et de l'eau ou de l'alcool ont des valeurs si proches les unes des autres qu'il est impossible d'obtenir la réflexion totale, comme c'est le cas pour le verre par rapport à l'air, pour un angle de réflexion beaucoup plus grand, de 45°. Notre premier modèle ne présentait que des faces du prisme de 45°, argentées extérieurement, par une couche de vernis laque, ce qui fait que ce modèle, contrairement à celui figuré à la planche, ne peut pas être employé pour des solutions fortement acides.

Il est évident qu'on pourrait obtenir la réflexion totale cherchée en fixant une bulle d'air contre les faces des deux prismes inclinées à 45°, en y collant une lame de verre à base d'anneau. Cependant le dispositif figuré à la planche, quoique plus couteux, mais avec chaque fois deux surfaces à réflexion totale, est dans tous les cas bien préférable.

J'espère pouvoir plus tard présenter une communication sur des applications spéciales de ce colorimètre. Je voudrais seulement mentionner ici encore comment on peut l'employer avantageusement lorsqu'il s'agit de déterminer la concentration de solutions dont on ne possède qu'un très petit volume, pouvant être réduit jusqu'à 1 cm³. On remplace alors la cuvette C employée ordinairement et qui contenait la solution-type par une

cuvette plus petite, qui ne présente qu'une couche de 3 mm. d'épaisseur et permet de travailler avec des solutions dont le volume ne dépasse pas 1 cm^3. Au contraire de ce qui avait été décrit auparavant, on amène alors la solution-type dans le grand vase, dans lequel les prismes sont plongés.

Nous avons comparé de la sorte deux solutions d'ammoniaque à l'oxyde de cuivre à $^1/_{100}$ et $^1/_{110}$ de la normale. La première contenait par conséquent 0,63 milligrammes de cuivre que notre méthode permit de déterminer à une approximation de moins de $^1/_{20}$ ^{m} de milligramme. Peut-être ce résultat intéresse-t-il les chimistes qui ont à examiner des vins rendus impurs par une application trop tardive des traitements contre les maladies cryptogamiques.

Laboratoire physico-chimique de l'Université de Bâle.