

N^o d'ordre
49

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Camille DAUVÉ,

Principal du Collège de Tournus.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE
DES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté :*
THÉORIE DE LA PILE.

Soutenues le **3 2-19 0** devant la Commission d'Examen.

MM. DAMIEN, *Président.*
PÉLABON }
PASCAL } *Examineurs.*

LILLE

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE CAMILLE ROBBE, ÉDITEUR

209, Rue Léon Gambetta, 209

—
1909

N° D'ORDRE :

19

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Camille DAUVÉ,

Principal du Collège de Tournus.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE
DES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté :*
THÉORIE DE LA PILE.

Soutenues le **3-2-1910** devant la Commission d'Examen.

MM. DAMIEN, *Président.*
PÉLABON } *Examineurs.*
PASCAL }

LILLE

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE CAMILLE ROBBE, ÉDITEUR

209, Rue Léon-Gambetta, 209

1909

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	DAMIEN.	Physique générale.
Assesseur	HALLEZ.	Anatomie et Embryologie comparées.
Doyen honoraire.	GOSSELET.	
Doyen honoraire.	DEMARTRES	Calcul différentiel et intégral.
Professeur.		
Professeurs honoraires	HANRIOT.	
	WILLM.	
Professeurs	BERTRAND.	Botanique.
	PETOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
	BUISINE	Chimie appliquée.
	BARROIS	Géologie et Minéralogie.
	SWYNGEDAUV.	Physique et Electricité industrielles.
	LEMOULT.	Chimie générale.
	MALAQUIN	Zoologie générale et appliquée.
Professeurs adjoints	CLAIRIN	Mathématiques générales.
	PÉLABON.	Chimie générale.
	BOULANGER	Mécanique.
	DOUXAMI.	Géologie.
Maîtres de Conférences.	FOSSE.	Chimie générale.
	RICOME.	Botanique.
	LERICHE	Paléontologie houillère.
	PAILLOT	Physique.
	OLLIVIER.	Physique.
	PASCAL.	Chimie appliquée.
Secrétaire	TRAYNARD.	Mathématiques.
	GUILLET.	

A MON CHER ET ANCIEN MAITRE

MONSIEUR LE DOYEN B.-C. DAMIEN

*Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.*

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE DES MÉTAUX

INTRODUCTION

Soit A un radical acide ou anion, M' un métal, AM' le sel correspondant du métal M' ; si M est un métal convenablement choisi, il arrivera qu'en plongeant le métal M dans la solution du sel AM', le métal M' se déposera sur le métal M : tel est le phénomène que je me suis proposé d'étudier.

Ce travail a été divisé en 6 chapitres :

CHAPITRE I^{er}. — *Recherche purement expérimentale de l'ordre dans lequel doivent être classés les métaux pour que chacun d'eux soit susceptible de déplacer ceux qui le suivent et d'être déplacé par ceux qui le précèdent.*

CHAPITRE II. — *Etude expérimentale du déplacement réciproque des métaux.*

CHAPITRE III. — *Faits se rattachant au caractère électrolytique du phénomène du déplacement.*

CHAPITRE IV. — *Considérations relatives à la première phase du phénomène du déplacement.*

CHAPITRE V. — *Déplacement par deux métaux en contact.*

CHAPITRE VI. — *Vitesse du déplacement.*

Ce travail, ébauché depuis vingt ans, a été exécuté avec suite dans les locaux du Collège Monge de Beaune, où j'ai été professeur pendant 13 années ; je me suis servi, pour cela, la plupart du temps, d'instruments que j'ai imaginés et que j'ai construits de mes propres mains. Toutefois j'ai dû faire parfois appel aux ressources des laboratoires de l'Université de Dijon et de l'Institut de Physique de Lille. Qu'il me soit donc permis d'adresser ici mes bien sincères remerciements, d'une part, à M. Brunhes, directeur de l'Observatoire du Puy-de-Dôme et professeur à l'Université de Clermont, qui, le premier, m'encouragea à poursuivre mes recherches, à M. Hurion, professeur à l'Université de Dijon, qui m'a toujours accueilli avec amabilité dans son laboratoire, aux ressources duquel j'ai d'ailleurs dû faire appel et à M. Roy, chef des travaux de physique à l'Université de Dijon qui m'a été d'un grand secours.

J'adresse, d'autre part, avec l'hommage de mon profond respect, mes bien sincères remerciements à mon ancien Maître, M. le Doyen Damien, auquel je devais déjà tant, pour avoir bien voulu mettre à ma disposition les précieuses ressources de son laboratoire et m'avoir ainsi permis d'achever mes recherches ; j'adresse également mes bien sincères remerciements à M. Paillot, mon vieil ami, dont j'ai dû mettre à contribution si souvent,

mais d'ailleurs toujours avec le même succès, la science et le cœur, pendant l'exécution de mon travail. Enfin je remercie MM. Ollivier, Pascal et Pélabon tant pour les conseils éclairés que pour l'accueil bienveillant dont j'ai été l'objet de leur part et M. Quinet du concours dévoué qu'il m'a prêté.



CHAPITRE I

Recherche purement expérimentale de l'ordre dans lequel doivent être classés les métaux pour que chacun d'eux soit susceptible de déplacer ceux qui le suivent et d'être déplacé par ceux qui le précèdent.

Remarque. — Je supposerai essentiellement, dans cette recherche, que le métal M est différent du métal M' et qu'en outre le métal M' est à l'état d'ions simples dans la solution du sel AM'.

Jé me propose donc de dresser, en recourant à l'expérience seule, un tableau des métaux les plus usuels, tel que chaque métal soit susceptible de déplacer de leurs sels les métaux qui le suivent et d'être déplacé par les métaux qui le précèdent. *A priori*, rien ne s'oppose à ce qu'il existe un tableau distinct pour chaque anion A.

1. — Considérons la solution d'un sel AM' dont le métal M' est déplacé par le métal M ; plongeons, dans la solution du sel AM', un fragment du métal M', à une certaine distance du métal M, de façon qu'il n'y ait aucun point de contact entre M et M' à l'intérieur de la solution du sel AM', puis relient les 2 métaux M et M' aux 2 bornes d'un galvanomètre : dans ces conditions, on constatera que toujours le galvanomètre sera parcouru par un courant tant que durera le dépôt de M' sur M. En outre, le métal M joue le rôle d'électrode négative et le métal M', le rôle d'électrode positive dans l'élément de pile ainsi obtenu. Nous pourrions donc formuler la proposition suivante :

THÉORÈME I. — *Toutes les fois qu'un métal M déplace un métal M' dans la solution du sel AM', le métal M, quelle que soit d'ailleurs la masse du métal M', déjà déposée sur*

lui, forme avec un fragment du métal M' , plongé aussi dans la solution du sel AM' , un couple dans lequel le métal M joue le rôle d'électrode négative par rapport au métal M' .

2. — L'expérience montre en outre que la masse du métal M va en diminuant sans cesse, tandis que celle du métal M' déposé va en augmentant. Voici une expérience que j'ai imaginée pour mettre très simplement ce double fait en évidence c'est-à-dire sans avoir à faire de pesées et sans faire l'analyse de la solution du sel AM' . On installe un parallépipède $ABCD$ de Zn dans une solution de SO^4Cu renfermée dans un flacon cylindrique fermé et on dispose le flacon horizontalement ; soit EF le

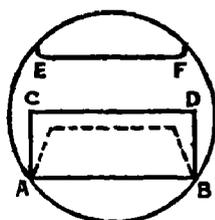


Fig. 1

niveau de la solution de SO^4Cu . Après un certain temps, on constate que le liquide contenu dans le flacon est formé de 3 couches de couleur différente ; la couche située au-dessous du Zn est complètement incolore ; la couche comprise entre les 2 plans horizontaux contenant les bases du parallépipède de Zn est sensiblement aussi colorée que la solution de SO^4Cu initiale ; enfin la couche comprise entre la base supérieure du Zn et la surface libre du liquide est bleu pâle. En même temps, la face inférieure du Zn se recouvre d'un abondant dépôt qui pend à l'intérieur de la couche inférieure de SO^4Cu ; en outre, la forme du Zn change visiblement : les arêtes latérales qui étaient primitivement verticales deviennent obliques et le fragment de Zn prend nettement la forme d'un tronc de pyramide. Nous sommes ainsi conduits à nous représenter le métal M comme formant l'anode d'un couple

dans lequel le métal M' déposé forme la catode. Nous pourrions donc formuler la proposition suivante :

THÉORÈME II. — *Le phénomène du déplacement, par un métal M, du métal M' d'un sel AM' est intimement lié à l'existence d'un couple dans lequel les 2 métaux M et M' sont l'un l'anode et l'autre la catode, les 2 métaux M et M' étant mis en relation l'un avec l'autre par l'intermédiaire de la solution du sel AM'.*

Remarque. — Toutefois, avant d'aller plus loin, je ferai une remarque capitale. Le phénomène du déplacement réciproque comporte nécessairement 2 phases. Dans la première, le métal M n'est pas encore recouvert du métal M' : c'est la phase pendant laquelle les premiers ions du métal M' viennent, en vertu d'une force spéciale, se déposer sur le métal M à l'état de matière ; *pendant cette première phase, il n'existe pas de couple* ; dans la seconde phase seulement il existe un couple.

Voyons donc si la considération des facteurs qui jouent un rôle dans l'existence de la première phase peut être de quelque secours pour dresser le tableau dont il a été question. En adoptant le langage scientifique moderne, voici ce que l'on peut dire sur cette première phase. Le métal M possède une certaine pression de dissolution P, en vertu de laquelle il tend à passer de l'état de matière à l'état d'ions ; d'autre part, les ions M' possèdent une pression osmotique p ; si $P > p$, le métal M envoie des ions dans la dissolution et se charge négativement ; les ions M' qui environnent M, étant chargés positivement, sont attirés par M, se précipitent sur lui, se déchargent et repassent à l'état de matière ; en définitive, des ions M ont pris naissance et des ions M' ont repassé à l'état de matière. Or, étant donné la difficulté qu'il y a à se faire, par des mesures, une idée des grandeurs désignées par

P et p, je laisserai provisoirement de côté la première phase du phénomène du déplacement et je chercherai à dresser le tableau dont il a été question en ne considérant que la seconde phase.

D'après ce qui précède, et notamment en vertu du Théorème II que j'ai formulé plus haut, le métal M figurera avant le métal M', sur le tableau que je me propose de dresser, si le couple $M \mid \text{solution de } AM' \mid M'$ est tel que M soit l'anode et M' la cathode de ce couple : telle est la proposition qui me servira de base pour l'édification du tableau.

Cherchons à pénétrer plus avant dans le mécanisme du phénomène du déplacement réciproque des métaux afin de voir s'il ne serait pas possible de donner à l'énoncé de la proposition fondamentale une forme plus symétrique.

La solution primitive du sel AM' joue un rôle double ; d'une part, elle fournit les ions M' à la cathode constituée par le métal M' déposé et, d'autre part, elle reçoit les ions du métal M ; si nous remarquons en outre que les ions M environnent le métal M qui les émet et que le métal M' déposé se trouve tout naturellement environné d'ions M' contenus dans la solution du sel AM' , on est conduit à considérer les 2 métaux M et M' comme plongés dans 2 solutions différentes : le métal M se trouve plongé dans une solution du sel AM et le métal M' dans une solution du sel AM' ; nous sommes donc conduits en définitive à admettre que le phénomène du déplacement est lié au fonctionnement d'un couple appartenant à la catégorie des couples dits réversibles et susceptibles d'être représenté par le schème : $M \mid \text{solution de } AM \parallel \text{solution de } AM' \mid M'$.

Il résulte donc de ce qui précède que, pour qu'un métal M puisse déplacer le métal M' d'un sel AM' , il faut, avant tout, que le couple $M \mid \text{solution de } AM \parallel \text{solution de}$

AM' | M' soit tel que M puisse jouer, dans ce couple, le rôle de catode. Telle est la forme très symétrique que l'on peut donner à la condition que doit remplir le métal M pour qu'il soit susceptible de déplacer le métal M' de la solution du sel AM'. Je vais montrer qu'on peut aller encore plus loin dans cette voie et considérer un couple de composition encore mieux déterminée.

Remarquons en effet que la solution du sel AM part d'une concentration initiale nulle et devient de plus en plus concentrée ; la concentration de la solution du sel AM ne peut d'ailleurs pas dépasser la concentration initiale de la solution du sel AM' ; inversement, la concentration de la solution du sel AM' part d'une valeur initiale déterminée pour tendre graduellement vers zéro. On pourrait donc être tenté, pour rechercher si le métal M est susceptible de déplacer le métal M' du sel AM' d'étudier la polarité du couple M | eau || solution de AM' | M'. Or, d'une part, je me propose de laisser provisoirement de côté la première phase du phénomène du déplacement et, d'autre part, pendant la seconde phase, le métal M est entouré d'ions M ; en outre, les métaux présentent souvent, au contact de l'eau, des phénomènes que je ferai ressortir à l'endroit de l'étude que je ferai des couples à eau ; enfin, on sait que Lippmann a fait voir que souvent l'addition d'un sel du métal M empêche, ou fait cesser, la polarisation du métal M (*Journal de physique*, février 1879). Pour ces diverses raisons, il m'a paru nécessaire d'opérer avec un couple obtenu en plongeant le métal M, non pas dans de l'eau pure, mais dans une solution du sel AM. Cette solution du sel AM pourra d'ailleurs être aussi étendue qu'on le voudra et sera obtenue en jetant quelques parcelles du sel AM dans de l'eau ; par contre, on pourra prendre la solution du sel AM' saturée.

En raison des considérations qui précèdent, je me suis

donc trouvé finalement conduit à étudier la polarité que présentent les couples du type : M | solution étendue de AM = solution concentrée de AM' | M'.

§ I. — APPAREILS DE RECHERCHE.

A. — *L'élément de pile* qui m'a servi dans mes recherches relatives à la polarité des couples que je viens de définir comportait un vase extérieur obtenu en coupant un flacon de verre de section rectangulaire ; ce vase avait donc sensiblement la forme d'une cuve parallélépipédique de 6 cm. de longueur, 4 cm. de hauteur et 3 cm. de largeur (dimensions intérieures). Je m'étais en outre confectionné des vases poreux avec des fourneaux de pipes en terre dont l'orifice inférieur avait été fermé avec de la cire à cacheter ; un même vase poreux ne servait jamais qu'à contenir les solutions des sels d'un même métal. Après une expérience, je laissais dégorger ces vases dans une grande masse d'eau contenue dans un vase de verre. Le vase poreux était installé verticalement à l'une des extrémités de la cuve ; il appuyait ainsi simultanément contre le fond et trois des faces latérales de la cuve ; il était maintenu en place par un bouchon de liège dont l'axe était disposé horizontalement et qui était maintenu à l'intérieur de la cuve grâce aux pressions exercées sur ses bases par les parois latérales de la cuve ; le bouchon portait d'ailleurs une échancrure dans laquelle se logeait une très faible portion de la surface latérale du vase poreux. La cuve contenait la solution étendue du sel AM, obtenue en versant de l'eau dans la cuve et en y projetant quelques cristaux du sel AM ; la solution du sel AM' était placée dans le vase poreux ; elle était obtenue en déposant quelques cristaux du sel AM' au fond du vase poreux et les arrosant ensuite avec une masse d'eau insuffisante pour les dissoudre complète-

ment. Les métaux M et M' qui se trouvaient soit sous forme de lames, soit sous forme de fragments soutenus par des pinces étaient reliés par des fils avec l'appareil destiné à faire connaître la polarité du couple étudié.

B. — *Métaux employés.* — Mes expériences ont porté sur les 17 métaux suivants :

Ag — Al — Au — Bi — Cd — Co — Cu — Fe — Hg
Mg — Mn — Ni — Pb — Pt — Sb — Sn — Zn.

Voici quelles étaient les ressources dont je disposais pour chacun de ces métaux.

Magnésium. — Echantillon contenant % :

Ni + Co + Fe = 0,044 ; Mg = 99,956.

Un échantillon de Kahlbaum et un échantillon De Haën non analysés.

Manganèse. — Echantillon contenant % :

Fe = 2,21 ; Mn = 91,93.

Un échantillon Kahlbaum, un échantillon de Mn électrolytique et un échantillon Goldschmidt (sans Fe ni C, mais contenant Al et % : 97 à 99 de Mn).

Aluminium. — Echantillon contenant % :

Mn + Mg + Ni + Co = 0 ; Fe = 1,1 ; Zn = 0,09 ;
Al = 98,81.

Un échantillon Charpentier frères et C^{ie} de Valdoie à 99,5 % d'Al (Al imposé par l'état pour les fournitures de gamelles et de campement pour l'armée), un échantillon Kahlbaum, un échantillon De Haën et divers autres échantillons du commerce contenant 98 à 99 % d'Al.

Zinc. — Echantillon contenant % :

Fe = 0,032 ; Pb = 0,075 ; Zn = 99,893.

Zn pur en grenailles de De Haën.

Cadmium. — Cadmium pur en lames de Kahlbaum.

Etain. — Etain de Banca à 99,9 %.

Plomb. — Echantillon contenant % :

Sb = 0,008 ; Pb = 99,99.

Un échantillon de Pb purifié par M. Pélabon, Professeur de Chimie à l'Université de Lille.

Fer. — Echantillon Kahlbaum à 99,9 % ; fil de clavecin à 99,5 %, les impuretés étant constituées par C + Mn + S + P + Si = 0,5 ; fil de fleuriste, plus pur que le fil de clavecin d'après Mohr.

Nickel. — Nickel Mond (avec quelques millièmes seulement d'impuretés) en grains de la grosseur d'un pois.

Cobalt. — Un fragment de Co pur, fondu et forgé, préparé par M. Copaux, chef des travaux à l'école de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.

Antimoine. — Un échantillon contenant % :

As = 0,552 ; Pb = 0,015 ; Fe = 0,198 ; S = 0,3 ; Sb = 98,935. Un échantillon de Sb purifié par M. Pélabon.

Bismuth. — Bi pur de Kahlbaum.

Cuivre. — Cu électro pur.

Argent, or, platine purs provenant de la Maison Quennessen, à Paris.

Remarques. 1. — Sous le nom de métal pur, on désigne généralement des métaux contenant au moins 99,9 % de métal pur, c'est-à-dire quelques millièmes seulement d'impuretés.

2. — Les analyses de métaux rapportées ci-dessus ont été effectuées par M. Hollard, chef du Laboratoire Central de la C^{te} française des Métaux, par les procédés électrolytiques qu'il a publiés récemment ; c'est également à lui que je dois les échantillons de Sn et de Cu purs

mentionnés ci-dessus ; je suis heureux de trouver ici l'occasion de le remercier bien vivement du grand service qu'il m'a rendu ; je remercie également et très sincèrement M. Pélabon qui m'a procuré du Sb et du Pb purs et M. Copaux qui m'a remis un échantillon de Co pur préparé par lui et un échantillon de Ni Mond de sa collection.

C. — *Pour déceler la polarité des couples* soumis à l'observation, j'ai d'abord employé un galvanomètre, mais je ne tardai pas à trouver cet instrument insuffisant, surtout lorsque je voulus étudier des couples à eau ; c'est alors qu'il me vint à l'idée de recourir à l'emploi de l'*électromètre capillaire* que je crois avoir, le premier, fait servir à ce genre de recherches. Après de très nombreux tâtonnements, je construisis, de toutes pièces, le modèle d'électromètre que je vais décrire.

DESCRIPTION DE MON ÉLECTROMÈTRE CAPILLAIRE

M'inspirant d'une note publiée par M. Lucien Poincaré (*Bulletin des sciences physiques*, décembre 1890) j'adoptai la disposition suivante. L'électrode négative est constituée par un tube capillaire de *un demi-millimètre* de diamètre intérieur, situé à la partie inférieure d'un entonnoir identique comme forme et comme dimensions à ceux qui surmontent les enveloppes thermométriques destinées à la confection des thermomètres à alcool ; le tube capillaire est recourbé à angle droit dans le voisinage de l'extrémité inférieure de l'entonnoir. Une vis B permet de faire varier l'inclinaison du tube capillaire : avec cette inclinaison varient, en sens contraire l'une de l'autre, la sensibilité de l'instrument et la rapidité des mouvements du ménisque. Dans les recherches de polarité, il est préférable d'augmenter la rapidité des mouvements du ménisque et, dans la mesure d'une force électromotrice, c'est au contraire la sensibilité qu'il

convient d'augmenter. Un fil de Pt soutenu par un bouchon de liège qui ferme le réservoir plonge dans le Hg

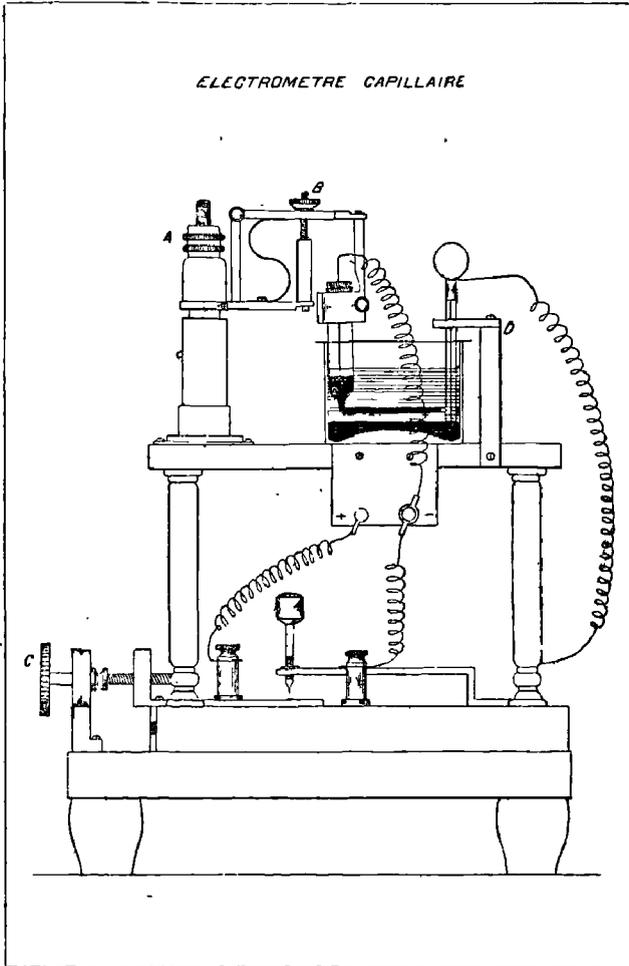


Fig. 2.

que contient ce dernier. L'électrode positive est constituée par une électrode à la Wollaston soutenue par la

potence D. Le grand mercure est contenu dans une cuve en verre obtenue en coupant un flacon de section rectangulaire et polissant les 2 faces au travers desquelles se fait l'observation. Un microscope muni d'un oculaire micrométrique et grossissant 4 fois environ est installé en avant de la cuve. Celle-ci est installée sur une sorte de chariot qui permet de lui donner des déplacements horizontaux à l'aide de la vis C ; d'autre part, le tube capillaire est supporté par une potence qui peut recevoir, à l'aide d'une vis A, des déplacements verticaux ; c'est

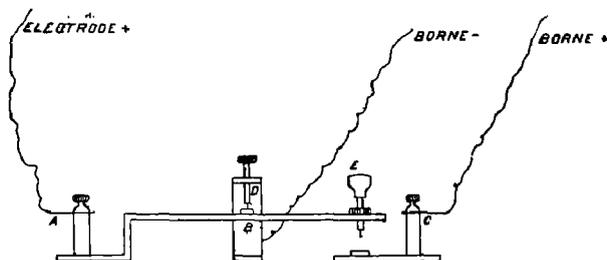


Fig. 3.

à l'aide de ces déplacements dans 2 directions rectangulaires que l'on fait venir dans le champ du microscope le ménisque du petit Hg ; la mise au point de ce ménisque s'effectue à l'aide d'une crémaillère que commande une vis et à l'aide desquelles on déplace horizontalement le corps du microscope. L'interrupteur est disposé sur le socle de l'appareil. En temps ordinaire, c'est-à-dire lorsque l'interrupteur est dans la position représentée par la figure, les 2 fils de Pt plongeant dans le grand et le petit Hg de l'électromètre sont fermés l'un sur l'autre : la borne C ne joue alors aucun rôle. Pour faire une observation, on met l'une des électrodes du couple à étudier en relation avec la borne marquée + et l'autre électrode avec la borne marquée — ; en pressant sur le

bouton E, la borne B, qui est masquée sur la figure par le support du contact D, ne joue plus aucun rôle : les 2 électrodes présentant la différence de potentiel que l'on veut ou constater ou évaluer se trouvent alors fermées sur les 2 électrodes de l'électromètre par l'intermédiaire du commutateur. Si c'est l'électrode portée au plus haut potentiel qui est en relation avec la borne +, une pression, sur le bouton E, amène une descente du ménisque du Hg ; dans le cas contraire, c'est une ascension que l'on observe. J'effectue le nettoyage du tube capillaire à l'aide du dispositif représenté ci-contre.

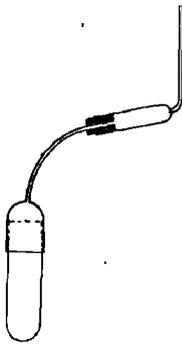


Fig. 4.

Après lavage à AzO^3H et KOH , j'installe le tube capillaire, à l'aide d'un petit bouchon de liège, sur le tube d'une petite cornue en laiton formée de 2 parties ; je mets de l'eau distillée dans la cornue et je la fais bouillir à l'aide d'une lampe à alcool ; le tube capillaire, après avoir été ainsi lavé à la vapeur d'eau est séché à l'étuve. Enfin je terminerai par quelques mots relatifs au montage de l'électromètre. On

commence par soulever, à l'aide de la vis A, la pince qui supporte le tube capillaire, jusqu'à ce que celui-ci se trouve à une distance du fond de la cuve égale à la moitié environ de la profondeur de la cuve ; on verse ensuite du Hg dans la cuve et enfin dans le réservoir du tube capillaire ; il est très avantageux de verser le Hg dans le tube capillaire à l'aide d'un entonnoir à Hg soutenu par une pince ; enfin on profite de ce que le Hg s'écoule par l'extrémité du tube capillaire pour verser la solution sulfurique ($1/6$ de SO^4H^2 en volume) dans la cuve, de telle façon que cette solution entre dans le tube capillaire au moment même

où le Hg cesse de s'écouler par celui-ci. On arrive d'ailleurs au même résultat en soulevant la pince qui supporte le tube capillaire aussi haut que possible, à l'aide de la vis A, en versant du Hg, puis de l'eau acidulée, dans la cuve, de telle façon que l'extrémité du tube capillaire ne plonge pas dans l'eau acidulée, en versant ensuite du Hg dans le réservoir du tube capillaire, enfin en abaissant, à l'aide de la vis A, le tube capillaire, jusqu'à ce que son extrémité plonge dans l'eau acidulée, et ceci pendant que le Hg s'écoule par l'extrémité du tube capillaire. (*Congrès de l'A. F. A. S. — Grenoble, 1904.*)

C. — *Mesure des forces électromotrices.* J'ai effectué cette mesure à l'aide d'une boîte de résistances que j'ai confectionnée moi-même. Cette boîte comportait 9 résistances de 100 ohms en manganine et 10 résistances de 10 ohms en maillechort ; les fils qui constituaient ces résistances étaient nus et disposés en lacet contre des planchettes de bois paraffiné ; ces fils étaient ensuite noyés dans de la paraffine. Ces résistances avaient été réglées par un dispositif spécial et se trouvaient ainsi être dépourvues de self et de capacité. Cette boîte me servait de boîte de résistances et de boîte de voltages ; pour ce dernier usage, je la mettais en série avec une résistance supplémentaire de 100 ohms dans le circuit d'un élément Daniell grand modèle : chaque ohm correspondait ainsi à 1/1000 volt.

Cette boîte me permettait de voir très rapidement quelle était la sensibilité de mon électromètre capillaire et, en outre, de régler l'inclinaison du tube capillaire de mon électromètre de façon qu'une division du micromètre oculaire corresponde à une différence de potentiel de 1/1000 volt.

D. — Il me reste à décrire l'électrode en Hg que j'ai employée. J'ai utilisé pour cela un modèle primitif de

mon électromètre capillaire. Un petit verre à liqueur dépourvu de pied est fixé avec de la cire à cacheter sur une petite boîte en fer-blanc ; dans la paroi de ce verre, je perce un trou de 8 mm. environ de diamètre destiné

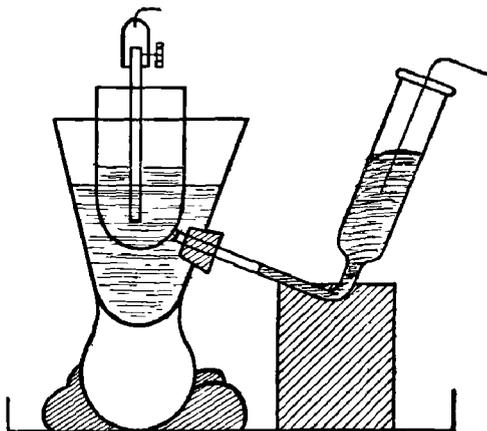


FIG. 5

à recevoir un bouchon dans lequel passe un tube ayant exactement la forme de celui qui se trouve dans l'électromètre précédemment décrit, mais le tube a ici un diamètre de 1 mm. Comme ce tube est destiné à contenir du Hg, il est supporté par

un bouchon portant une rigole destinée à le recevoir. On verse du Hg dans ce tube de façon que le niveau de ce Hg se fixe, dans l'intérieur du tube étroit, à une petite distance de son extrémité. On verse dans le verre la solution saline que l'on se propose de mettre en contact avec le Hg ; on enlève la bulle d'air qui est interposée entre le ménisque du Hg et la solution saline en faisant écouler, à l'aide d'une secousse convenable donnée à tout l'appareil, une goutte de Hg du tube capillaire dans le verre. Un fil de Pt plongé dans le Hg du réservoir sert à mettre le Hg électrode en relation avec l'électromètre ; dans la solution saline contenue dans le verre, on plonge le vase poreux contenant l'autre solution saline que l'on veut soumettre à l'expérience et dans laquelle plonge le métal du sel que contient cette solution.

RÉSULTATS.

J'ai classé séparément les métaux par rapport aux 4 anions : Cl , SO^4 , AzO^3 et $C^2H^3O^2$.

I. — *Tableau des métaux rangés par rapport à l'anion Cl.*

Mg, Mn, Zn, Al, Cd, Pb, Sn (stanneux et stannique), Fe (ferreux et ferrique), Co, Bi, Ni, Sb, Cu, Hg, Pt, Au. (Voir plus bas Tableau I).

Remarque. — On sait qu'au contact de l'eau les sels peuvent donner naissance au phénomène de l'*hydrolyse*, c'est-à-dire se décomposer au contact de l'eau et donner lieu à la formation d'acide libre. On sait, d'autre part, que le phénomène de l'électrolyse est toujours plus ou moins accompagné d'une production d'acide libre. Pour ces raisons, il m'a paru intéressant de rechercher l'influence que pouvait avoir, sur le classement précédent, la présence d'un excès d'acide libre dans la solution du sel AM' ; c'est pourquoi j'ai cherché dans quel ordre se placent les métaux vis-à-vis des acides libres et en premier lieu vis-à-vis de ClH : j'ai ainsi obtenu le tableau I *bis* que je placerai en regard du tableau I pour mieux faire saisir les différences.

Tableau I

Mg
Mn
Zn
Al
Cd
Pb
Sn
Fe
Co
Bi
Ni
Sb
Cu
Hg
Pt
Au

Tableau I bis

Mg
Mn
Zn
Al
Cd
Sn
Pb
Fe
Co
Cu
Ni
Bi
Sb
Hg
Au
Pt

Les divergences entre les 2 tableaux m'ont conduit aux expériences suivantes.

1. — *Sn et Pb*. Dans la cuve parallélépipédique je verse du ClH étendu et j'y plonge un barreau de Sn et un barreau de Pb : je constate que Sn est négatif par rapport à Pb. Dans un tube à essais, je dissous un fragment de Sn dans ClH et je fais passer le contenu du tube à essais dans un vase poreux que je fixe, comme je l'ai dit plus haut, dans la cuve ; dans ce liquide fortement acide, je plonge le barreau de Sn : je constate qu'il est devenu positif par rapport à Pb, toujours plongé dans ClH étendu. Le changement de polarité observé ne peut être attribué à la disparition du caractère acide de la solution dans laquelle Sn est plongé, mais doit l'être vraisemblablement à la présence des ions Sn dans cette solution. Si on remplace la solution stanneuse par de l'eau, on trouve que Sn est négatif par rapport à Pb, comme dans le cas où Sn plonge dans ClH.

2. — *Ni et Bi*. On opère exactement comme précédemment, à cela près qu'on plonge Ni dans une solution de Cl²Ni obtenue en dissolvant à chaud un fragment de Ni dans l'eau régale ; on observe un changement de polarité analogue à celui du cas précédent. Ici encore, le changement de polarité n'est pas dû à la disparition du caractère acide de la solution, mais à la présence des ions Ni ; si on remplace la solution de Cl²Ni par de l'eau, on constate que Ni est positif par rapport à Bi, résultat contraire à celui observé avec Sn. On voit que Ni se comporte de la même façon, avec la solution contenant des ions Ni, qu'avec l'eau qui en est dénuée ; le rôle des ions Ni, vis-à-vis de Ni métallique, paraît donc différent de celui que jouent les ions Sn vis-à-vis de Sn métallique.

3. — *Cu et Bi*. Changement de polarité de même

nature que les précédents lorsqu'on remplace ClH dans lequel plonge Cu par le liquide obtenu en dissolvant à chaud une pincée de CuO dans ClH concentré et étendant d'eau. Si on plonge Cu dans l'eau, il se montre positif par rapport à Bi plongé dans ClH étendu, cas analogue à celui de Sn.

4. — *Cu et Sb.* Changement de polarité de même nature que le précédent quand on plonge Cu dans Cl²Cu de l'expérience précédente. Cu plongé dans l'eau est positif par rapport à Sb, cas analogue au précédent.

5. — *Au et Pt.* Changement de polarité quand on plonge Au dans une solution de Cl³Au ; Au plongé dans l'eau est négatif par rapport à Pt, cas analogue à celui de Sn.

Remarque. — Dans les expériences précédentes, on a vu que Ni plongé successivement dans ClH et dans Cl²Ni présentait une polarité différente vis-à-vis de Bi plongé dans une solution de ClH ; on serait tenté d'attribuer, comme dans le cas de Sn, ce changement à la présence des ions Ni ; or les expériences de Lippmann (*loc. cit.*) ont appris que Ni se polarise dans ses propres sels, autrement dit, est indifférent à la présence de ses propres ions ; cette assertion paraît corroborer ce fait que l'eau, qui ne contient évidemment pas d'ions Ni, produit le même changement de polarité qu'une solution de Cl²Ni qui en contient beaucoup. Cette façon de raisonner suppose évidemment que l'on tient pour négligeables les effets dus aux changements survenus dans la série des contacts.

II. — *Tableau des métaux rangés par rapport à l'anion SO⁴.*

Mg, Mn, Zn, Cd, Al, Fe, Co, Bi, Ni, Cu, Hg, Ag.
(Voir aussi p. 25, Tableau II).

Remarques. — 1. Al a présenté un phénomène particulier ; d'abord il se place, vis-à-vis de l'anion SO⁴,

après Cd et non avant lui, comme il le fait vis-à-vis de l'anion Cl ; en outre il présente une *polarité éphémère* : après une trentaine de secondes d'immersion dans une solution de $(\text{SO}^4)_3\text{Al}^2$, le couple qu'il forme avec Fe, plongé dans une solution de SO^4Fe , présente une F. E nulle, puis Al devient positif par rapport à Fe.

2. — Bi a été simplement plongé dans SO^4H^2 étendu.

De même que dans le cas précédent, j'ai recherché dans quel ordre les métaux se placent par rapport à SO^4H^2 étendu. Al s'est placé après Cd et a présenté encore une polarité éphémère : après quelques secondes d'immersion, il se place après Fe. Ce phénomène de polarité éphémère se met très nettement en évidence en retirant Al après une minute d'immersion, le lavant à l'eau, l'essuyant avec un linge et le replongeant dans le liquide dans lequel il était primitivement plongé.

Je vais encore placer en regard les tableaux II et II bis afin de faire mieux ressortir les différences.

Tableau II

Mg
Mn
Zn
Cd
Al
Fe
Co
Bi
Ni
Cu
Hg
Ag

Tableau II bis

Mg
Mn
Zn
Cd
Al
Fe
Co
Ni
Bi □
Cu
Ag
Hg □

Les divergences que présentent ces 2 tableaux m'ont conduit aux expériences suivantes.

1. *Ni et Bi.* — Dans la cuve, je verse du SO^4H^2 étendu et j'y plonge une lame de Ni et un barreau de

Bi : je constate que Ni est négatif par rapport à Bi ; je verse une solution de SO^4Ni dans un vase poreux que j'installe dans la cuve et je plonge la lame de Ni dans la solution de SO^4Ni : je constate que Ni est positif par rapport à Bi ; le résultat est le même si on remplace la solution de SO^4Ni par de l'eau.

2. *Ag et Hg.* — Dans le petit verre de l'appareil représenté fig. 5, je verse une solution étendue de SO^4H^2 , après avoir versé du Hg dans le réservoir ; je plonge un fil de Pt dans ce Hg et une lame d'Ag dans la solution sulfurique : je constate que Ag est négatif par rapport à Hg. Dans le vase poreux à Ag, je verse une solution de SO^4Ag^2 , dans laquelle je plonge maintenant la lame d'Ag, je plonge le vase poreux dans la solution sulfurique contenue dans le petit verre et je constate que Ag est devenu positif par rapport à Hg.

III. — *Tableau des métaux rangés par rapport à l'anion AzO^3 .*

Mg, Mn, Zn, Al, Cd, Pb, Fe, Co, Bi, Ni, Cu, Hg, Ag.
(Voir aussi plus bas Tableau III).

Remarque. — Al s'est placé avant Cd, comme dans le cas de l'anion Cl ; il a encore présenté une polarité très éphémère, descendant rapidement jusqu'au-dessous de Pb.

J'ai cherché ensuite l'ordre dans lequel se rangent les métaux précédents vis-à-vis de AzO^3H . Al s'est placé après Cd ; comme précédemment, il a présenté une polarité éphémère, descendant très vite au-dessous de Pb.

Tableau III

Mg
Mn
Zn
Al
Cd

Tableau III bis

Mg
Mn
Zn
Cd
Al

Pb
Fe
Co
Bi
Ni
Cu
Hg
Ag

Pb
Fe
Co
Ni
Bi □
Cu
Ag
Hg □

Remarque. — Versons dans la cuve une solution de AzO^3H et plongeons-y une lame de Ni et un barreau de Bi : Ni est négatif par rapport à Bi ; si on laisse Ni séjourner quelques minutes dans AzO^3H , on constate que Ni devient positif par rapport à Bi. Si on plonge Ni dans une solution de $(AzO^3)^2Ni$, obtenue en attaquant un fragment de Ni par AzO^3H bouillant, on constate que Ni est immédiatement positif par rapport à Bi plongé dans AzO^3H étendu. Si on plonge Ni dans l'eau pure, il est d'abord négatif par rapport à Bi, puis devient très vite positif par rapport à Bi, l'eau se comportant comme une solution de AzO^3H .

IV. — *Tableau des métaux rangés par rapport à l'anion $C^2H^3O^2$.*

Mg, Mn, Zn, Al, Cd, Pb, Fe, Co, Ni, Bi, Cu, Hg, Ag.

Remarques. — 1. Al présente encore une polarité éphémère.

2. — Fe, pour la première fois, a présenté une polarité éphémère, mais d'un tout autre caractère que celle de Al. Si l'on monte un couple en plongeant Pb dans une solution de $(C^2H^3O^2)^2Pb$ et Fe dans de l'eau tenant en suspension de l'acétate ferrique, on constate que, pendant les premières secondes que dure l'immersion de Fe, Pb est négatif par rapport à Fe, mais que Fe devient rapidement *négatif* par rapport à Pb ; le phénomène est d'ail-

leurs dû à Fe et non à Pb, car il se reproduit toujours le même si, après avoir retiré Fe, on le lave à l'eau et l'essuie avec un linge. Comme on le voit, ce phénomène diffère essentiellement de celui que présente Al : l'immersion fait en effet *remonter* Fe, tandis qu'elle fait au contraire *descendre* Al.

3. — Bi a été plongé dans $C^2H^4O^2$.

Comme précédemment, j'ai cherché l'ordre dans lequel se placent les métaux vis-à-vis de $C^2H^4O^2$. Cet ordre est le même que le précédent. La place de Al avant Cd est extrêmement délicate à saisir ; Fe présente encore une polarité éphémère de sens contraire à celle de Al comme précédemment.

Remarque relative à Bi. — La place de Bi sur le tableau I a été obtenue en plongeant Bi dans Cl^3Bi traité par l'eau, puis par un excès de ClH pour avoir une solution limpide ; le résultat obtenu est le même si l'on remplace Cl^3Bi par ClH ; de même dans le cas de $(AzO^3)^3Bi$; c'est en me basant sur ces faits, c'est-à-dire en faisant une sorte d'extrapolation, que j'ai donné la place de Bi, sur les tableaux II et IV, en plongeant simplement Bi dans SO^4H^2 ou dans $C^2H^4O^2$.

CONCLUSION A TIRER DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS.

Tandis que la place de Al, vis-à-vis de l'anion Cl, est fixe, la place de ce métal, vis-à-vis des anions SO^4 , AzO^3 et $C^2H^3O^2$ est assez mal définie, mais en tout cas nettement différente de la première. En mettant à part ce phénomène particulier et l'exception que semblent présenter Bi et Ni, exception peu fondée, puisque Bi n'existe pas à l'état de cation au même titre que Ni, on voit que l'ordre dans lequel les métaux se présentent sur les 4 tableaux que j'ai donnés est sensiblement le même, c'est-à-dire indépendant de l'anion avec lequel ces métaux

peuvent être associés. — L'ensemble de ces tableaux (I à IV) tient lieu des anciennes séries électrochimiques ou séries des tensions (Spannungsreihen) dont une des formes définitives paraît être la suivante : Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au (Ostwald, *Eléments de Chimie inorganique*, trad. par Lazard, 2^e partie, 1905, p. 251.) Cette série présente, avec les tableaux que j'ai donnés, des divergences localisées dans l'intervalle compris entre Cd et Cu. De plus, d'après cette série, Sn devrait déplacer Pb de son chlorure, alors que l'expérience montre que c'est au contraire Pb qui déplace Sn de son chlorure, conformément au tableau I.

Remarques 1. — Il résulte de l'examen comparé des tableaux I-IV, d'une part, et des tableaux I bis-IV bis, d'autre part, qu'il n'est pas impossible, *à priori*, de modifier la polarité de quelques-uns des couples réversibles étudiés par l'addition d'acide libre, cette addition pouvant amener des changements très notables dans les aptitudes chimiques de la solution, conformément à la *loi de l'action de masse*.

2. — Il est à remarquer que les 2 métaux (Al et Fe) qui ont présenté le phénomène de *polarité éphémère* se laissent polariser dans les solutions de leurs propres sels.

CAS OU L'ON REMPLACE LES SOLUTIONS DES 2 SELS
AM ET AM' PAR DE L'EAU.

La formule de Nernst qui donne la F. E. d'un couple réversible représenté par le schème M | solut. de AM || solution de AM' | M' où M est l'anode et M' la cathode est :

$$E = \frac{k}{n} \text{Log} \frac{P}{C} - \frac{k}{n'} \text{Log} \frac{P'}{C'}$$

dans laquelle k est une constante, n le nombre de valences

échangées entre le métal M et l'anion A, n' le nombre de valences échangées entre le métal M' et l'anion A, P la pression de dissolution du métal M, P' celle du métal M', C la concentration, c'est-à-dire le nombre de moléc-gr par litre, de la solution du sel AM, C' la concentration de la solution du sel AM'. Si C tend vers zéro, $\frac{P}{C}$, en admettant que P ne devienne pas nulle, tend vers l'infini. Dire en effet que C tend vers zéro revient à dire que la solution du sel AM est remplacée par de l'eau : or on admet que la pression de dissolution d'un métal dans l'eau pure n'est pas nulle. De même, si C' tend vers zéro, $\frac{P'}{C'}$ tend également vers l'infini. Si C et C' tendent simultanément vers zéro, le couple M | solut. de AM || solut. de AM' | M' tend donc vers le couple M | eau | M'. La F. E. de ce couple, déduite de la formule de Nernst, se présente donc sous la forme $\infty - \infty$, autrement dit prend une forme indéterminée : la formule de Nernst ne nous apprend donc rien sur ce cas limite. En conséquence, il m'a paru intéressant de recourir à l'expérience pour savoir ce que devient la polarité des couples réversibles étudiés plus haut lorsque les 2 solutions ont une concentration qui tend vers zéro, c'est-à-dire sont remplacées par un liquide unique, l'eau.

DÉTERMINATION DE LA POLARITÉ DES COUPLES



A priori, il semble que les seuls éléments dont dépend le signe de cette polarité soient : 1° la pureté de l'eau employée ; 2° la pureté des métaux M et M'. En réalité, après quelques recherches de ce genre, on constate que 2 autres éléments jouent un rôle très important, savoir : 3° l'état physique des métaux M et M' ; 4° le temps qu'a duré l'immersion de ces métaux au moment où l'on observe le signe de la polarité.

I. — *Obtention de l'eau pure soumise aux essais.* De l'eau distillée était mise dans des vases de verre cylindriques, d'une capacité de 1500 cm. cubes environ, plongés dans un mélange réfrigérant (glace et sel) ; on n'attendait pas que toute l'eau fût congelée, c'est-à-dire que l'on arrêtait la solidification de l'eau quand il restait encore une certaine quantité d'eau liquide emprisonnée dans le vase de glace que constituait l'ensemble de la glace déposée sur les parois intérieures du vase cylindrique dans lequel on avait mis l'eau à congeler. On rejetait la portion de l'eau restée liquide et on attendait la fusion de la glace ainsi obtenue après l'avoir déposée dans un autre vase cylindrique paraffiné intérieurement ; cette opération demandait souvent 5 à 6 heures, grâce à la couche de paraffine qui empêchait les échanges thermiques de s'effectuer rapidement ; on recommençait cette opération 3 fois de suite ; en dernier lieu, l'eau était placée dans un flacon à large goulot soigneusement paraffiné intérieurement. La paraffine employée dans toutes ces expériences était de la paraffine brute, ayant une couleur un peu jaunâtre, répandant une odeur d'asphalte et perdant, déjà à 20°, sa consistance solide ; cette paraffine était pure de tout nettoyage chimique. Pour effectuer les essais, l'eau obtenue par le moyen indiqué précédemment était déposée dans une petite auge obtenue en pétrissant un fragment de cette paraffine, de façon à pratiquer une très légère dépression de la face supérieure.

ESSAI DE LA PURETÉ DE L'EAU.

Cet essai se faisait par la mesure de la résistivité, de la façon suivante. Une F. E. de 78 volts fournie par une batterie de 39 accumulateurs et mesurée à intervalles assez rapprochés par un voltmètre installé à poste fixe produisait un courant que l'on envoyait dans un circuit

comprenant : 1^o un galvanomètre Deprez-d'Arsonval ; 2^o une résistance variable prise sur 2 boîtes de résistances représentant l'une 1.110.000 ohms et l'autre 110.000 ohms. On tarait le système constitué par la F. E., la résistance et le galvanomètre en faisant croître progressivement la résistance prise sur les boîtes de résistances et notant chaque fois l'indication fournie par le galvanomètre. Voici quelques nombres relatifs à une série d'expériences faites dans le but de tarer le système.

Résistances en ohms	Divisions de l'échelle
50.000	222
70.000	159
100.000	112
150.000	74
200.000	55
250.000	44
300.000	37
350.000	32
400.000	28
450.000	24
500.000	22 (par excès)
600.000	19
700.000	16
800.000	14
900.000	12
1.000.000	11
1.100.000	10
1.200.000	9

Avec un second mégohm d'emprunt et une résistance totale de 2.220.000 ohms, on a obtenu une déviation de 1,5 division. On construisait alors une courbe en portant en ordonnées les résistances et en abscisses les nombres de divisions lus sur l'échelle du galvanomètre : on pouvait ainsi extrapoler.

Pour obtenir la résistivité de l'eau soumise à l'expérience, on remplissait de cette eau une auge parallépipi-

pédique en bois paraffinée intérieurement ; le courant était amené à travers l'eau à essayer par 2 électrodes de Pt pur ayant 1 cm² de section chacune. Après chaque essai, les électrodes de Pt étaient portées au rouge, afin d'en faire dégager les gaz qui pouvaient y rester adhérents. La distance des 2 électrodes était de 40 cm. L'eau soumise à l'expérience ne donnait, dans ces conditions, qu'une déviation de 3,5 divisions, ce qui correspond à une résistance supérieure à $1,6 \times 10^6$ ohms, c'est-à-dire à une résistivité supérieure à 4×10^4 ohms-cm. A titre d'indication, je dirai que l'eau distillée dont on était parti donnait une déviation de 6 divisions.

L'obtention de l'eau pure, d'une part, la mesure de sa résistivité, d'autre part, n'ont pu être menées à bien qu'avec les ressources du Laboratoire de M. Damien, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, ressources qui ont été mises très obligeamment à ma disposition, et avec le concours dévoué de M. Quinet, Préparateur de M. Damien ; c'est donc avec le plus grand plaisir que je leur adresse ici l'expression de ma bien vive gratitude.

II. — J'ai opéré avec les métaux dont j'ai donné la liste précédemment, c'est-à-dire tantôt avec des métaux purs, tantôt avec des métaux impurs de composition connue.

III. — Relativement à l'état de la surface des métaux employés, j'ai été conduit à opérer de la façon suivante. Les métaux suivants étaient soigneusement décapés avec du papier de verre N° 00 :

Mg, Al, Zn, Cd, Pb, Sn, Fe, Ni, Co, Sb, Bi, Cu.

Mn était employé à l'état d'éclat obtenu récemment en cassant un fragment de ce métal ; enfin Ag, Au, Pt étaient plongés, le premier dans ClH, les 2 autres dans AzO³H, puis lavés à l'eau et essuyés avec un linge ; je

reviendrai d'ailleurs plus loin sur la préparation de la surface de ces métaux.

IV. — L'influence de la durée d'immersion m'a conduit à employer 2 modes opératoires qui donnent d'ailleurs, pour certains métaux très voisins, des résultats différents.

1. — Une petite lame rectangulaire en ébonite percée de 2 trous supporte 2 petites pinces destinées à saisir les 2 métaux M et M' ; ces 2 pinces sont en relation par des fils souples avec les 2 bornes de l'électromètre ; la plaque d'ébonite porte en son milieu un bouton destiné à permettre de la saisir. On plonge lentement dans l'eau les 2 métaux et, seulement avec une pratique assez longue à acquérir, on arrive à presser sur l'interrupteur de l'électromètre dès les premiers temps de l'immersion.

2. — Les 2 métaux M et M' saisis chacun par une pince métallique sont mis en relation avec les 2 bornes de l'électromètre. A l'aide d'une crémaillère, on soulève la petite cuve en paraffine, dans laquelle on a placé de l'eau, jusqu'à ce que les extrémités des 2 fragments de métal plongent dans l'eau, puis on presse sur le bouton qui commande le commutateur de l'électromètre, ce qui représente 30 sec. à 1 minute d'immersion. Dans les 2 cas on obtient des résultats constants mais différents les uns des autres.

RÉSULTATS.

Eau pure. — Métaux purs (sauf Mg, Mn, et Al).

1^{er} MODE OPÉRATOIRE.

Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Sn, Pb, Co, Ni, Sb, Fe, Bi, Cu, Ag, Au, Pt. (Voir aussi p. 37).

Remarque. — Hg a été omis à dessein sur ce tableau en raison de l'impossibilité de faire une observation

immédiatement après son immersion dans l'eau, comme avec les autres métaux.

2^e MODE OPÉRATOIRE.

Pb se trouve avant Sn et Sb avant Ni.

1. *Influence des impuretés de l'eau.* — Ayant mis dans l'eau pure une trace de NaOH, afin d'avoir une eau qui se rapprochât de celle de l'eau communément employée dans les laboratoires sous le nom d'eau distillée, je n'ai obtenu aucune différence dans les résultats. Toutefois, en employant le premier mode opératoire et de l'eau très faiblement alcaline, l'inversion de la polarité relative de Sn et de Pb se produit extrêmement rapidement (au bout de 2 sec; par exemple). tandis qu'avec de l'eau pure, cette inversion de polarité ne se produit qu'au bout de quelques minutes. Si, de plus, on fait l'expérience avec de l'eau pure abandonnée pendant quelques minutes à l'air, l'inversion se produit d'autant plus rapidement que la durée d'exposition à l'air de l'eau primitivement pure est plus longue.

2. *Influence des impuretés des métaux employés.* — Je n'ai observé aucune influence de ce genre en substituant des métaux impurs à ceux qui étaient plus purs.

3. *Influence de l'état de la surface.* — Elle est très grande, surtout pour les métaux précieux. Si on les lave simplement avec de l'eau et qu'on les essuie, ils paraissent se placer dans l'ordre inverse de celui donné, c'est-à-dire dans l'ordre suivant : Pt, Au, Ag. J'ai essayé de les nettoyer en les frottant tantôt avec de la braise de boulanger imprégnée d'eau, tantôt avec de la craie en poudre, mouillée et réduite en bouillie : les résultats relatifs à la polarité réciproque de ces métaux étaient toujours incertains. C'est ainsi que 2 lames d'argent de

la même provenance, frottées avec de la craie pulvérisée et mouillée et plongées dans l'eau en même temps, présentent souvent une différence de potentiel supérieure à 1/10 volt. Ces résultats sont d'accord avec ceux de Herroun (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. 33, 1892).

Remarque. — Si, comme il est fait plus loin, on range les métaux d'après la chaleur de formation de leurs chlorures, et en tenant compte de leur valence, on peut remarquer que le tableau ainsi obtenu est très voisin de celui que nous venons d'obtenir.

Afin de compléter ces recherches, j'ai encore entrepris 2 séries d'expériences ayant pour but : 1^o d'étudier la polarité que présente un métal plongé dans l'eau pendant quelque temps vis-à-vis du même métal plongé dans l'eau seulement au moment de l'observation ; 2^o de déterminer la F. E. des couples du type $M | \text{eau} | M'$, afin d'avoir comme une mesure des distances qui séparent l'un de l'autre les différents métaux.

RÉSULTATS.

1. — La première série d'expériences m'a conduit à ce résultat : Tous les métaux étudiés, sauf Mg, plongés dans l'eau pendant quelque temps, deviennent *positifs* par rapport à ces mêmes métaux plongés dans l'eau seulement au moment de l'observation, résultat que l'on peut encore exprimer ainsi :

Un métal, par son immersion prolongée dans l'eau, tend à occuper, sur le tableau donné précédemment, une nouvelle place qui le rapproche des métaux précieux, c'est-à-dire tend à descendre (Hg a été laissé de côté).

2. — Les mesures de F. E. des couples à eau sont, il est à peine besoin de le dire, extrêmement délicates à effectuer, étant donné la rapidité avec laquelle certains métaux se polarisent : aussi n'est-ce qu'après s'être fait

la main pendant un certain temps à ce genre de recherches qu'on arrive à des résultats constants. Les F. E. sont exprimées en millivolts et les nombres qui figurent sur le tableau suivant ne sont évidemment qu'approximatifs.

Mg		400	millivolts.
Al		30	—
Mn		40	—
Zn		200	—
Cd		30	—
Sn		80	—
Pb		80	—
Co		40	—
Ni		50	—
Sb		30	—
Fe		100	—
Bi		140	—
Cu		50	—
Ag		110	—
Au		30	—
Pt.			

EXPÉRIENCES DE VÉRIFICATION.

Etant donné la difficulté que j'ai éprouvée à faire ces mesures, je me suis proposé de les contrôler. Soient 3 métaux M, M' et M" rangés dans un ordre tel que chacun d'eux soit négatif par rapport à ceux qui le suivent et positif par rapport à ceux qui le précèdent (tout cela par rapport à l'eau) : la F. E. du Couple M | eau | M" est égale à la somme des F. E. des Couples M' | eau | M' et M' | eau | M". Telle est la vérification que je me

suis proposé de faire pour contrôler les nombres donnés plus haut.

RÉSULTATS.

Convenons, pour abrégé l'écriture, de représenter par M | M' le Couple M | eau | M'. J'ai trouvé :

Mg | Mn = 430 ; or Mg | Al = 400 et Al | Mn = 30 ;
 Mg | Zn < 500 ; or Mg | Al+Al | Mn+Mn | Zn = 470 ;
 Zn | Sn = 230 ; or Zn | Cd+Cd | Sn = 230 ;
 Sn | Sb = 260 ; or Sn | Pb+Pb | Co+Co | Sb = 250 ;
 Sb | Cu = 290 ; or Sb | Fe+Fe | Bi+Bi | Cu = 270 ;
 Fe | Ag = 290 ; or Fe | Bi+Bi | Cu+Cu | Ag = 290 ;
 Ag | Pt = 140 ; or Ag | Au+Au | Pt = 140.

EXPOSÉ HISTORIQUE ET CRITIQUE DES DIVERSES FORMULES QUI ONT ÉTÉ PROPOSÉES RELATIVEMENT A LA POSSIBILITÉ DU DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE DES MÉTAUX DE LEURS SOLUTIONS SALINES.

Au lieu de comparer dès maintenant les résultats contenus dans les tableaux I-IV avec les données de l'expérience, je vais faire l'exposé indiqué, de sorte que je pourrai faire une étude comparative plus complète.

D'après THÉNARD (*Traité de Chimie*, 3^e édit., 1821), un métal des 4 dernières sections déplace un autre métal de ces mêmes sections s'il a plus d'affinité, pour l'oxygène et les acides, que lui. DUMAS (*Traité de Chimie appliquée aux arts*, 1830), s'exprime de la même façon dans ses *Leçons élémentaires de Chimie* (3^e édit., 1863) ; MALAGUTI ne fait dépendre le déplacement que du degré d'oxydabilité des métaux : « Un métal oxydable déplacera toujours un métal moins oxydable ». Comme les métaux ont été classés d'après leur degré d'oxydabilité, il donne, comme corollaire de la proposition précédente, la règle suivante : « Un métal d'une section déplace les métaux des sections suivantes et est déplacé par ceux

des sections précédentes ». Enfin tous les auteurs précédents considèrent le phénomène du déplacement comme intimement lié à l'existence d'un couple.

L'apparition de la Thermo-chimie ne pouvait manquer d'amener un remaniement de la forme donnée relativement à la possibilité du phénomène du déplacement ; aussi trouve-t-on la formule suivante à la place de l'ancienne : « Un métal en déplacera un autre toutes les fois qu'en se substituant à lui il déterminera un dégagement de chaleur ». Il est très important de remarquer que cette nouvelle formule ne diffère pas sensiblement de la précédente. En effet, les différents hydrates métalliques, en s'unissant à un même acide étendu pour former un sel dissous, donnent lieu à un dégagement de chaleur qui ne diffère guère d'un métal à un autre ; en conséquence, c'est donc la chaleur d'oxydation du métal qui règle le phénomène ; on peut donc dire, avec une grande approximation, qu'un métal déplace un autre métal si sa chaleur d'oxydation est supérieure à celle de ce dernier.

Toutefois cette règle basée sur les principes de la Thermo-chimie entraîne un corollaire très important sur lequel je crois être le premier à attirer l'attention. Il existe, en effet, une loi, dite des *constantes thermiques*, due à Tommasi et qui s'énonce ainsi : « Lorsqu'un métal se substitue à un autre métal, dans une solution saline, le nombre de calories dégagées est, pour chaque métal, toujours le même, quelle que soit la nature du radical acide qui fait partie du sel ». Exemple : Zn, en se substituant à Cu dans SO_4Cu , dégage 50,6 Cal (Cal-kg-degré) ; la substitution de Zn à Cu dans tout autre sel cuivrique soluble dégagera la même quantité de chaleur. En combinant cette loi avec le principe énoncé plus haut et basé sur les règles de la Thermo-chimie, on en arrive à cette conclusion que *le phénomène du déplacement réciproque des métaux est indépendant de la nature du radical*

acide du sel considéré et que s'il a lieu avec un genre de sel d'un métal donné, il doit aussi se produire avec tous les autres genres de sels de ce même métal.

Il m'a paru intéressant de dresser le tableau des métaux rangés dans un ordre tel que, conformément aux données calorimétriques et au principe de Thermochimie énoncé, chaque métal soit susceptible de déplacer ceux qui le suivent et d'être déplacé par ceux qui le précèdent. Pour cela, j'ai considéré le radical Cl^2 qui donne le plus grand nombre de sels. D'après BERTHELOT (*Thermochimie — Données et lois numériques*, Tome II. — *Données expérimentales*) on a :

Chaleur de formation de Cl^2Mg dissous = 187,1 Cal-kg-d.

1/3	Cl^2Al^2	—	158,7	—
	Cl^2Mn	—	128,6	—
	Cl^2Zn	—	113	—
	Cl^2Fe	—	100,1	—
	Cl^2Cd	—	96,4	—
	Cl^2Co	—	95	—
	Cl^2Ni	—	93,9	—
1/3	Cl^2Fe^2	—	85,2	—
1/2	$\text{Cl}^2\text{Sn} = 79,1$;	$\text{Cl}^2\text{Sn} = 81,3$	—	—
	Cl^2Pb	—	77,9	—
	Cl^2Cu	—	62,5	—
	Cl^2Hg	—	50,3	—
1/2	Cl^2Pt	—	39,9	—
2/3	Cl^2Au	—	18,2	—

Remarque. — On ne voit pas figurer sur ce tableau Cl^2Sb , ni Cl^2Bi , dont on ne connaît les chaleurs de formation qu'à l'état solide.

D'après ce tableau, les métaux doivent donc être rangés dans l'ordre suivant : Mg, Al, Mn, Zn, Fe (ferreux), Cd, Co, Ni, Fe (ferrique), Sn, Pb, Cu, Hg, Pt, Au.

Remarque. — *Situation relative de Sn et de Pb.* — On trouve dans l'ouvrage mentionné plus haut de Berthelot :
 Chaleur de formation de Cl^2Sn dissous = 81,25 Cal-kg-d.
 — Cl^2Pb — 77,9 —
 — Cl^2Sn diss. d. ClH ét. = 75,7 —

On voit donc que Sn doit être placé avant Pb si l'on se base sur la chaleur de formation de Cl^2Sn dissous dans H^2O et après Pb si le dissolvant est ClH ét. Il est intéressant de rapprocher de ce fait cet autre que Sn et Pb sont placés dans un ordre inverse sur les 2 tableaux I et I *bis*.

D'après le corollaire que j'ai formulé précédemment en me basant sur la loi des constantes thermiques, il est inutile de chercher à dresser un tableau relativement aux radicaux acides autres que Cl^2 . Toutefois l'examen des chaleurs de formation des sels à radical acide autre que Cl^2 permet, comme je vais le montrer, de se faire une idée de la place de Ag qui ne figure pas sur le tableau précédent en raison de l'insolubilité de son chlorure. On a en effet :

Chaleur de format. de $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$ diss. = 81,3 Cal-kg-deg.
 — $2\text{AzO}^3\text{Ag}$ — 46, —

On voit ainsi que Ag se place après Cu. La considération des sulfates n'apprend rien de nouveau et ne permet pas, pas plus que la considération des azotates, de fixer la place de Hg. Si l'on considère, au contraire, les acétates, on trouve :

Chaleur de format. de $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Hg}$ diss. = 193,1 Cal-kg.
 — $2\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Ag}$ — = 182, —

J'en conclus que Hg est avant Ag.

Remarque. — L'examen comparé des tableaux I-IV, d'une part, et du tableau que je viens de donner en dernier lieu, d'autre part, permet de répondre par la négative

tive à la question suivante, que je me suis longtemps posée :

« *Etant donné, d'une part, un métal M plongé dans la solution d'un de ses sels AM et, d'autre part, un métal M' plongé dans la solution du sel AM', ayant même radical acide que le premier, existe-t-il, à priori, une relation entre la polarité du couple obtenu en établissant une communication entre les solutions salines et la différence des chaleurs de formation des 2 sels AM et AM' à l'état de dissolution ?* »

Les couples réversibles de polarité en apparence anormale sont au nombre de onze savoir : 2 couples où entre Al, d'une part, Mn et Zn, d'autre part ; 6 couples formés avec Co et Ni, d'une part, Fe, Sn et Pb, d'autre part ; 2 couples formés avec Fe, d'une part, Sn et Pb, d'autre part ; enfin le couple formé avec Sn et Pb.

Voici ce que l'on peut dire à ce sujet. Il y a lieu de distinguer, dans tout système, l'énergie qui peut être transmise à d'autres systèmes (énergie libre) de l'énergie qui n'est pas disponible (énergie liée) ; l'énergie totale d'un système est la somme des deux. Tous les phénomènes spontanés, et en particulier les phénomènes chimiques, se ramenant, en définitive, à un transport d'énergie d'un système à un autre, ne peuvent, en conséquence, se produire qu'en entraînant une diminution de l'énergie libre. Mais l'énergie totale ne varie pas nécessairement dans le même sens que l'énergie libre : quand l'énergie libre diminue, il se peut que l'énergie liée augmente et que, en définitive, la production d'un phénomène spontané soit accompagnée d'une augmentation de l'énergie totale. Or, comme les variations de l'énergie totale sont mesurées par la quantité de chaleur mise en jeu dans les réactions, il en résulte que celle-ci peut être positive ou négative. Toutefois, les différences entre l'énergie libre et l'énergie totale, autant qu'on a pu les mesurer, ne paraissent pas très grandes ; par suite, ce n'est donc

guère que dans les cas où l'on se trouve en présence de faibles variations de l'énergie totale que la variation correspondante d'énergie libre peut être de signe contraire à la première : or, c'est précisément dans un cas de ce genre que l'on se trouve lorsqu'on considère les couples précédents. Ajoutons que de semblables couples doivent se refroidir puisque l'énergie dépensée provient de la chaleur que le système possède.

On peut d'ailleurs donner une forme analytique aux considérations qui précèdent. La F. E. d'un couple est en effet donnée par la formule :

$$E = 4,34 \times 10^{-2} \frac{Q_1 - Q_2}{n} + T \frac{dE}{dT};$$

où : Q_1 = chaleur de form. en Cal-kg-d. du sel qui se forme,
 Q_2 = — — — — — disparaît,
 n = valence commune aux 2 métaux qui forment les électrodes du couple, T = température absolue.

Faisons $Q_1 - Q_2 = 1$ Cal-kg-deg. ; $n = 2$; le premier terme de la somme dont se compose E , qui est négatif dans les onze cas cités plus haut, a pour valeur $4,34 \times 10^{-2} \times 1/2 = 0$ volt 0217. Pour le couple $\text{Cu} \mid (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)_2\text{Cu} + aq \parallel (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)_2\text{Pb} + 10\text{H}^2\text{O} \mid \text{Pb}$, $\frac{dE}{dT} = + 385 \times 10^{-6}$. Si on fait $T = 273 + 15 = 288$, $T \frac{dE}{dT} = 0$ volt 11. On voit donc que le second terme de E peut l'emporter sur le premier.

La considération de la *chaleur d'ionisation*, introduite récemment dans la science, a conduit à une formule nouvelle en apparence mais qui, en réalité, ne diffère pas, comme je vais le démontrer plus loin, de celle qui est basée sur les règles de la Thermochimie.

Pour cela, je rappellerai d'abord ce qu'on appelle chaleur d'ionisation. Lorsqu'on plonge un métal dans une dissolution saline, ou même simplement dans l'eau,

il y a tendance du métal à passer de l'état de matière à l'état d'ion ; ce passage est accompagné d'un phénomène thermique positif ou négatif, suivant qu'en passant à l'état d'ion le métal donne lieu à un dégagement ou à une absorption de chaleur. En rangeant les métaux dans l'ordre de décroissance de leur chaleur d'ionisation, Ostwald (*Grundriss der allg. Chemie*, 3^e édit., 1899) est arrivé au tableau suivant des métaux rangés dans un ordre tel que chaque métal est susceptible de déplacer les métaux qui le suivent et d'être déplacé par ceux qui le précèdent : Mg, Al, Mn, Zn, Fe (ferreux), Cd, Co, Ni, Fe (ferrique), Sn (stanneux), Pb, Cu, Hg, Ag. Or, voici comment Ostwald a calculé les chaleurs d'ionisation qui figurent dans le tableau dressé par lui. Il a commencé par déterminer, par un procédé spécial, la chaleur d'ionisation d'un métal particulier (cuivre) que je désignerai par M' ; soit $C_{m'}$ la chaleur d'ionisation de ce métal. Soit maintenant à calculer la chaleur d'ionisation d'un métal M . Soit Q la chaleur dégagée lors du déplacement de M' d'un sel de M' (à acide quelconque en raison de la loi des constantes thermiques) par le métal M plongé dans la dissolution de ce sel de M' . Lors du déplacement de M' , le métal M a passé à l'état d'ion et M' à l'état de matière ; Q représente donc : chaleur d'ionisation de M (C_m) + chaleur dégagée par M' pour passer de l'état d'ion à l'état de matière, c'est-à-dire $-C_{m'}$; nous avons donc : $Q = C_m - C_{m'}$, d'où l'on tire : $C_m = Q + C_{m'}$. Or Q est une différence ; si Q_m et $Q_{m'}$ représentent les chaleurs de formation des sels correspondants de M et de M' , on a : $Q = Q_m - Q_{m'}$; on a donc : $C_m = Q_m - Q_{m'} + C_{m'}$; mais $C_{m'} - Q_{m'}$ est une constante, puisque le métal M' sert de terme de comparaison ou plutôt de point de départ dans l'évaluation des chaleurs d'ionisation ; on a donc : $C_m = Q_m + K$.

Remarque. — Dans le calcul que je viens de rapporter pour obtenir les chaleurs d'ionisation, il a été tenu compte de la loi des constantes thermiques, ce qui revient à l'emploi du corollaire que j'ai formulé plus haut relativement à la formule à laquelle conduit la Thermochimie touchant le phénomène du déplacement, ce qui montre bien l'identité des deux points de départ.

Enfin la considération de la pression de dissolution, dont la notion a été introduite dans la science tout récemment par Nernst, conduit à ranger les métaux sensiblement dans le même ordre que celui auquel conduit la considération de la chaleur d'ionisation. Ce tableau a été dressé par Leblanc (*Lehrbuch der Elektrochemie*, 1896, p. 185).

Il me reste maintenant à passer en revue les principaux cas de déplacement que l'on observe réellement avec les métaux que j'ai énumérés et à rechercher s'il y a réellement des divergences entre les faits observés et ceux que l'on est en droit de prévoir par la considération des tableaux que j'ai donnés. J'étudierai séparément le déplacement des *chlorures*, des *sulfates*, des *azotates* et des *acétates* par les différents métaux que j'ai cités, en laissant toutefois de côté, parmi ceux-ci, Mg et Mn qui donnent lieu à une réaction avec toutes les solutions salines ; le plus souvent, il y a, en effet, avec ces métaux, production d'un hydrate, dégagement d'H et formation de sels plus ou moins complexes.

On a en effet :

Chaleur de formation de H ² O liquide	=	69	Cal-kg-deg.
—		MgO + H ² O	= 148 —
—		MnO + H ² O	= 95 —

Al et Zn décomposent bien aussi H²O, car on a :

Chaleur de formation de $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O} = 393$ Cal-kg-deg.
dont le tiers est 131 cal. et, d'autre part :

Chaleur de formation de $\text{ZnO} + \text{H}^2\text{O} = 83$ Cal-kg-deg.,
mais je conserverai ces 2 métaux, Al en raison des particularités qu'il présente et Zn en raison du grand usage qu'on en fait en chimie, depuis très longtemps, pour déplacer d'autres métaux.



CHAPITRE II

Etude expérimentale du déplacement réciproque des métaux.

§ I. — MODE OPÉRATOIRE.

Je n'ai trouvé nulle part d'indications précises relativement au mode opératoire à employer pour observer le déplacement réciproque des métaux. Sur quelques traités de Chimie on trouve bien, il est vrai, à propos de la loi de Richter, une figure représentant une lame de métal immergée tantôt complètement, tantôt partiellement dans une solution saline ; or le mode d'immersion de la lame métallique est loin d'être indifférent comme je le ferai remarquer à propos du Fe et d'une solution d'acétate de Cu. En conséquence, il m'a paru indispensable de commencer par formuler ici les modes opératoires qui me paraissent susceptibles d'être employés pour observer le phénomène du déplacement.

Ces procédés sont au nombre de *trois*.

1. — Un premier procédé, bon seulement quand le déplacement est très net et très rapide, consiste à déposer, avec un agitateur, une goutte de la solution du sel AM' sur une lame du métal M bien décapée. C'est vraisemblablement le mode opératoire qu'emploient habituellement les chimistes lorsqu'ils recourent au phénomène du déplacement comme procédé de recherche d'analyse qualitative.

Par déplacement net, j'entends la formation, sur le métal M, d'une tache, ordinairement noire, plus rarement de couleur déterminée (rouge, par exemple : Fe et sels de Cu), en tout cas, très visible, surtout lorsque l'on

a fait écouler la solution du sel AM' , de telle façon qu'on ne puisse plus distinguer son ménisque.

Un mode opératoire, qui ne se distingue pas de celui qui vient d'être indiqué, consiste à immerger partiellement, dans la solution à examiner, une lame, un barreau ou un fil du métal M à examiner et à observer ce qui se passe. On peut, dans ce cas, faciliter l'observation par les 2 moyens suivants : 1° On place la solution du sel dans une petite capsule de porcelaine et on plonge le métal M , tenu verticalement, dans la solution du sel AM' : si celle-ci est incolore, on aperçoit très nettement les changements que subit la surface du métal M . 2° Après avoir retiré le métal M de la solution, on le plonge dans de l'eau contenue dans une petite éprouvette cylindrique qui joue le rôle de loupe.

Comme je l'ai déjà dit, ce premier mode d'investigation n'est pas à l'abri de tout reproche si l'expérience doit durer quelque temps.

2. — Une lame ou un barreau (Bi , Sb) du métal M est immergée *complètement* dans la solution du sel AM' placée au fond d'un tube à essais ; grâce à la courbure des parois latérales du tube, l'observation de la surface du métal M se fait avec le concours d'une loupe cylindrique qui grossit trois fois ; de plus, en inclinant le tube à essais à environ 45° sur l'horizon et le faisant tourner lentement autour de son axe, on peut mettre à profit la réflexion de la lumière des nuées sur la surface latérale de la lame ou du barreau du métal M et observer, dès le début de l'immersion, les moindres changements survenus dans l'aspect de cette surface ; en outre, dans le cas où le métal se dépose sous forme de cristaux, comme, par exemple, dans le cas du déplacement, par Al , de Pb de $(AzO^3)_2Pb$, on voit, quand l'incidence est convenable la lumière se réfléchir sur les facettes de ces cristaux ; c'est ainsi qu'une goutte de Hg , placée au fond d'un

tube à essais contenant une solution de AzO^3Ag , donne naissance à un arbre de Diane minuscule, auquel le grossissement, d'une part, la réflexion de la lumière sur ses différentes parties, d'autre part, donnent un aspect du plus bel effet. Si, d'autre part, par suite des réactions produites par le déplacement, la solution du sel AM' vient à se troubler et à devenir opaque, il sera toujours facile, en inclinant le tube à essais pour faire couler le liquide sur toute la longueur du tube, de mettre à nu de temps à autre la surface du métal M pour suivre les changements qu'elle éprouve.

Je terminerai la description de ce deuxième mode opératoire en faisant remarquer que, tandis que le premier est employé en analyse qualitative, le deuxième l'est en analyse quantitative. (Exemple : dosage du Cu par réduction de l'ion cuivrique à l'état d'ion cuivreux au moyen d'une lame de Cu dont on détermine la diminution de masse.)

3. — Il est enfin un procédé auquel j'ai eu souvent recours : c'est le déplacement par 2 métaux mis en contact et plongés, dans cet état, dans la solution à examiner. Bien que je doive faire plus loin une étude systématique de ce phénomène, j'en dirai ici quelques mots. Ce procédé de déplacement consiste à plonger simultanément, dans la solution du sel AM' , 2 métaux M et M' mis en contact et choisis de telle façon que le métal M seul soit susceptible de déplacer le métal M' de son sel : dans ces conditions, les 2 métaux M et M' se recouvrent séparément d'un dépôt formé du métal M' . *A priori*, il ne semble résulter aucun avantage particulier de l'emploi de ce procédé qui semble bien plutôt introduire une complication. Mais, si l'on remarque que le métal M joue le rôle d'anode et le métal M' celui de cathode, on ne devra pas être surpris de voir le dépôt du métal M' affecter souvent un aspect très différent sur ces 2 métaux;

tandis que le dépôt qui se fait sur M est généralement noir, comme dans le cas où l'on n'emploie qu'un seul métal, le dépôt qui se fait sur M' a généralement une couleur rappelant celle du métal M', ce qui permet de le distinguer très nettement, d'autant plus que l'on peut souvent choisir le métal M" de façon à faciliter l'observation. Exemples : Zn plongé dans une solution de SO_4Cu à 2/10 moléc-gr. par litre se recouvre d'un dépôt noir ; si on plonge, dans cette solution, Zn et Ni en contact, il se forme toujours un dépôt noir sur Zn, mais Ni reçoit un dépôt rouge ; de même, si on plonge Zn et Ag dans la même solution, Ag se recouvre d'un dépôt rouge. Par contre, Zn et Cd se recouvrent tous deux d'un dépôt noir, tandis que Fe et Ni, d'une part, Fe et Ag, d'autre part, se recouvrent tous deux d'un dépôt rouge.

Mais, à côté de ce premier avantage, ce procédé en présente encore un autre très grand. Il est des métaux, peu nombreux il est vrai, qui ne déplacent pas d'autres métaux, comme par exemple Pt qui n'en déplace aucun ou Ni qui n'en déplace guère ; si donc, prenant pour métal M" un semblable métal, on observe quelque apparence de dépôt, si faible soit-elle, quand on plonge simultanément les 2 métaux M et M", en contact l'un avec l'autre, on pourra affirmer que le métal M donne lieu au phénomène du déplacement, surtout si une expérience directe, avec le métal M seul, faite auparavant, a été nettement négative. Exemples : Al, plongé dans une solution de SO_4Cu à 2/10 moléc-gr. par litre, ne donne rien, même au bout de plusieurs heures ; au bout de quelques jours seulement, on aperçoit, fixés solidement sur la surface de Al, de petits rognons de Cu rouge ; une observation, que l'on ne pourrait même pas qualifier de hâtive ferait conclure à l'absence totale d'un déplacement de Cu par Al dans une semblable solution. Au contraire, si l'on plonge simultanément, dans la solution,

Al associé soit à Ni, soit à Ag, soit encore à Pt, on observe un dépôt rosé de Cu sur le second métal et cela au bout de peu de temps. Soit encore une lame de Al plongée dans une solution de Cl^3Au très étendue : au bout de plusieurs heures, on pourra n'observer encore aucun changement ni de la surface de Al, ni de la solution, tandis que si on met Al en contact avec Pt, celui-ci se recouvrira, au bout du même intervalle de temps, d'un faible dépôt jaune produit par de l'or déplacé.

Remarque. — On peut très facilement combiner le 1^{er} et le 3^e mode opératoire. Sur une lame du métal M', on dépose une grosse goutte de la solution du sel AM' et on touche le métal M, au centre même de la goutte, avec un gros fil du métal M ; par exemple, avec Al, c'est toujours avec un gros fil de 1 mm. de diamètre que j'opère ; il est avantageux de terminer ce fil en pointe et de toucher le métal M' avec cette pointe ; il suffit, en effet, que le contact du métal M et du métal M' se fasse sur une étendue aussi restreinte pour que le déplacement se produise. Généralement, la région du métal M' touchée par le métal M, c'est-à-dire le centre de la goutte, présente une couleur spéciale, le plus souvent noire, et c'est à partir de ce centre que se produit le dépôt du métal M', sous la forme d'une zone circulaire dont le rayon va en croissant graduellement. C'est de cette façon qu'ont été faites toutes les expériences que j'ai exécutées avec le concours de 2 métaux et, en particulier, celles que je viens de décrire.

4. — *Critérium du phénomène du déplacement basé sur l'emploi de l'électromètre.* — Je me fis le raisonnement suivant : On sait qu'en général un métal ne peut être polarisé dans la solution d'un de ses sels. Soit donc un métal M plongé dans la solution d'un sel AM' ; si le métal M déplace le métal M', il se recouvrira d'une couche du

métal M' et on aura, en réalité, après une immersion de quelques instants, une couche du métal M' plongée dans la solution d'un de ses sels AM' : il semble donc que, dans ces conditions, il devra être impossible de polariser le métal M, ainsi recouvert du métal M', quand il sera plongé dans la solution du sel AM' que l'on se propose d'examiner. Les nombreux essais que j'ai faits dans ce sens sont restés infructueux ; c'est tout au plus si j'ai pu réussir dans quelques cas très particuliers à constater le fait que je croyais pouvoir regarder comme général, savoir dans le cas où le métal M' déposé est très adhérent, comme cela a lieu avec Hg (cas de Cu et Ag plongés dans Cl^2Hg , de Fe et de Ag plongés dans SO^4Ag^2). La raison de cet insuccès me paraît résider dans ce fait que le métal M continue, malgré le dépôt du métal M', à fonctionner comme anode, comme je l'ai admis dès le début, d'où il résulte que l'on ne peut considérer le métal M, recouvert du métal M', comme un métal unique.

Quelques observations isolées me permirent cependant de trouver le critérium que je cherchais.

J'ai fait voir que si l'on plonge un métal M dans l'eau, il se polarise dans un sens tel qu'il tend à se rapprocher des métaux précieux ; j'eus alors l'idée de rechercher quelle est la nature, ou plutôt le sens, de la polarisation subie par un métal M plongé dans la solution d'un sel AM' dont il déplace le métal M' et les très nombreux essais que j'ai faits dans ce sens m'ont permis de formuler la conclusion suivante.

Désignons par M_1 le métal M plongé en premier lieu dans la solution du sel AM' et par M_2 le métal M plongé quelques instants après (c'est-à-dire en second lieu ou encore tout récemment) dans la même solution. Ceci posé, 2 cas peuvent se présenter :

1° M_2 est *négalif* par rapport à M_1 , comme dans le cas

de l'eau : alors le métal M ne déplace pas le métal M' de son sel AM' .

2° M_2 est positif par rapport à M_1 : alors, en général, le métal M déplace le métal M' de son sel AM' .

Remarques. 1. — Quand je dis, dans le cas où le métal M_2 est négatif par rapport au métal M_1 , que les choses se passent comme dans le cas de l'eau, j'entends par là ne considérer que le sens et non la grandeur du phénomène ; en effet, bien qu'aucun dépôt n'apparaisse sur M_1 , la différence de potentiel qui se développe entre M_1 et M_2 , par le fait de leur immersion dans la solution d'un sel AM' dont ils ne déplacent pas le métal, est incomparablement plus grande que dans le cas de leur immersion dans l'eau : c'est là un fait qui me paraît assez curieux et qui est peut-être en relation avec la différence des pressions osmotiques qui règnent au sein de l'eau, d'une part, et de la solution du sel AM' , d'autre part.

2. — Les exceptions que j'ai observées relativement à la double conclusion que j'ai formulée plus haut seront examinées lorsque j'aurai donné le tableau des résultats relatifs aux différents cas de déplacement que j'ai observés.

3. — Il est à remarquer enfin que le dépôt du métal M' , métal qui est toujours situé *plus bas* que le métal M sur les tableaux que j'ai donnés, a en somme pour effet constant, conformément à la loi que j'ai donnée plus haut, de faire *remonter* le métal M vers les métaux placés en tête de ces tableaux ; on s'explique, en conséquence, les insuccès auxquels m'ont conduit mes premiers essais ; ceux-ci avaient en effet été effectués en partant de l'idée que le dépôt du métal M' sur le métal M devait, au contraire, avoir pour effet de permettre d'assimiler le métal M au métal M' , c'est-à-dire de le faire *descendre* vers les métaux précieux.

MODE OPÉRATOIRE.

L'électromètre capillaire est employé sans le concours du microscope et disposé en face de l'opérateur dans la position représentée par la fig. 2, les 2 bornes + et — en avant, la borne — à droite et la borne + à gauche de l'observateur. Une carte de visite, sur laquelle est tracée une ligne verticale, destinée à repérer le ménisque du Hg, est fixée verticalement avec 2 petites masses de cire derrière la cuve de l'électromètre. Le métal M a la forme d'une petite lame de quelques millimètres de large et d'une longueur quelconque ; tantôt le métal M est soudé à l'extrémité d'un fil de laiton de 1 mm. de diamètre et 10 cm. environ de longueur, tantôt il est soutenu par une petite pince à ce même fil, lequel passe à travers une borne en relation avec l'une des bornes de l'électromètre. Le métal M_1 est en relation avec la borne + de l'électromètre ; le métal M_2 est en relation avec la borne — de l'électromètre ; le métal M_2 est plongé dans la solution à examiner quelques instants après l'immersion de M_1 ; immédiatement après l'immersion de M_2 , on presse sur le bouton de l'interrupteur de l'électromètre et on observe le déplacement du ménisque : si le métal M déplace le métal M', le ménisque doit remonter, c'est-à-dire aller de la gauche vers la droite de l'observateur.

PRÉCAUTIONS A PRENDRE.

1. — La solution du sel AM' doit être suffisamment étendue, sinon le dépôt du métal M' sur M_2 se fait trop rapidement et les résultats sont incertains. Cette recommandation est surtout applicable à Zn, en raison de la situation élevée de ce métal sur les tableaux que j'ai dressés et de la grandeur corrélative de la F. E. du couple qui est en jeu dans le phénomène du déplacement.

2. — Il faut bien prendre garde d'attribuer au phénomène du déplacement la production d'une différence de

potentiel engendrée en réalité par une agitation de la solution du sel AM' , comme le prouve l'expérience suivante. Soient 2 lames du même métal plongées dans une même solution saline ou même simplement dans de l'eau et supposons la différence de potentiel nulle (ce qui est loin d'être toujours le cas, comme il sera dit plus loin) ; desserrons la borne à laquelle se trouve fixée la lame située à la droite de l'observateur, c'est-à-dire celle qui est en relation avec la borne — de l'électromètre : celui-ci nous indiquera que la lame que nous avons laissé tomber est positive par rapport à l'autre, c'est-à-dire que le ménisque du Hg remontera ; nous arriverons au même résultat en agitant à la main cette lame dans le liquide. Voici comment je me suis mis à l'abri d'une erreur due à l'agitation. Je n'emploie de la solution du sel AM' qu'une couche de 1 à 2 mm. d'épaisseur ; j'amène d'abord l'extrémité de M_2 à effleurer seulement la surface libre de la solution du sel AM' et j'observe rapidement l'électromètre ; puis, desserrant la borne à laquelle est fixée M_2 , je laisse tomber celle-ci définitivement dans la solution saline et j'observe à nouveau, et immédiatement *après la chute* de M_2 , l'électromètre : grâce à la faible profondeur de la solution, l'agitation de celle-ci, produite pendant la seconde phase de l'expérience, est très faible et, en tout cas, a cessé quand on observe l'électromètre.

EXAMEN ÉLECTROMÉTRIQUE DE LA SOLUTION DU SEL AM' PENDANT OU APRÈS LE DÉPLACEMENT DU MÉTAL M' PAR UN MÉTAL M .

L'étude expérimentale du phénomène du déplacement conduit à considérer 3 cas :

1° Le déplacement se poursuit régulièrement et le métal M' du sel AM' se laisse déplacer intégralement au bout d'un temps relativement court, quelques heures par exemple.

2° Le déplacement, tout en s'effectuant progressivement, n'entraîne le départ du métal M' de la solution du sel AM' qu'après un temps fort long, des mois par exemple.

3° Le déplacement, après s'être effectué normalement pendant un certain temps, cesse tout à coup, ce phénomène étant généralement accompagné, comme je le montrerai plus loin, d'un changement de la polarité du couple dont l'existence est intimement liée à celle du phénomène du déplacement.

Je ferai remarquer avant d'aller plus loin, que ces différences dans l'allure du phénomène du déplacement ont un retentissement profond sur l'aspect ou la nature du dépôt du métal M'. Tandis que, en effet, dans le premier cas, le dépôt a généralement un aspect spongieux, dans le second cas, il est généralement formé de cristaux (fait en relation avec ceux observés dans le phénomène de l'électrolyse produit avec le secours d'une F. E. extérieure), et, dans le troisième cas enfin, il est souvent compact, cohérent et d'une couleur rappelant celle du métal M' libre.

Ceci posé, on comprend donc qu'il soit intéressant, dans le deuxième et le troisième cas, de rechercher si le déplacement du métal M' est ou n'est pas achevé. Pour faire commodément cette recherche, j'ai eu l'idée de recourir à la découverte faite par Lippmann relativement à la dépolarisation, ou plutôt la non polarisation, d'une électrode d'un métal donné plongé dans la solution de son propre sel. J'ai employé avec succès cette méthode pour la recherche de Zn, Cd, Sn, Cu, Ag; il est vrai que Ni, Fe, Al sont polarisés dans une solution de leurs propres sels, ce qui enlève le caractère de généralité absolue à cette méthode de recherche, mais ces métaux n'offrent pas d'intérêt au point de vue du phé-

nomène du déplacement, puisqu'ils ne sont pas déplacés par d'autres métaux.

Remarques 1. — L'emploi de cette méthode permet de modifier radicalement la forme de l'expérience que j'ai décrite p. 9 pour mettre en évidence le phénomène du déplacement sans qu'il soit nécessaire de faire ni analyse chimique ni mesure de masse ; j'en donnerai des exemples après la description précise du mode opératoire approprié à l'examen électrométrique de la solution du sel AM' .

2. — Ce procédé d'investigation est, en réalité, destiné à rechercher l'état sous lequel existe le métal M' au sein de la solution du sel AM' , puisqu'au début le métal M' est à l'état d'ions et, quand le déplacement est effectué, les ions M' ont passé en totalité de l'état d'ions à l'état de matière ; de là la rubrique sous laquelle je désigne ci-dessous ce mode d'examen de la solution du sel AM' .

RECHERCHE DE L'ÉTAT SOUS LEQUEL EXISTE LE MÉTAL M' DANS LA SOLUTION DU SEL AM' .

1. *Description du dispositif expérimental.* — Une plaque d'ébonite de forme rectangulaire ayant 8 cm. de long sur 3 cm. 7 de large est suspendue par des vis à une sorte de châssis en bois (fig. 6). Cette plaque d'ébonite porte, à son tour, fixées contre elle, 3 plaques de Cu auxquelles sont fixées 7 bornes, 3 sur la face d'avant de la plaque d'ébonite et 4 sur la face d'arrière de la même plaque. Des 3 plaques de Cu, l'une a une forme triangulaire et les 2 autres une forme rectangulaire. La plaque triangulaire EDJ sert à mettre l'électrode A (électrode d'essai) en relation, d'une part, avec l'électrode négative de l'élément polariseur et, d'autre

part, avec la borne — de l'électromètre. La plaque rectangulaire FI supporte l'électrode B (électrode témoin) à laquelle on compare l'électrode A que l'on polarise négativement; cette plaque est, d'autre part, en relation avec la borne + de l'électromètre. Enfin la

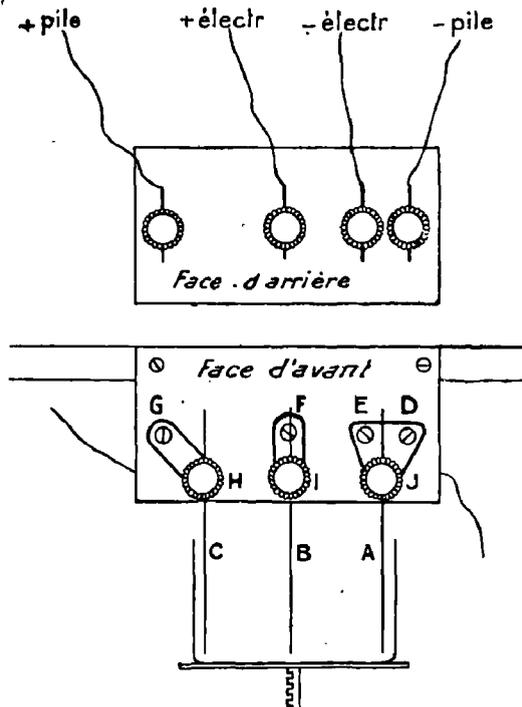


FIG. 6

plaque rectangulaire GH supporte une électrode C (électrode auxiliaire) destinée à fermer le circuit de l'élément polariseur; pour cela, cette plaque est reliée, par un fil souple, à l'électrode positive de cet élément. Un interrupteur à pression, placé sur ce fil, permet de polariser l'électrode A à volonté.

ÉLÉMENT POLARISEUR.

Après un certain nombre d'essais, j'ai fait choix d'un élément à débit nul et de faible F. E. ; le débit de cet élément étant nul, l'électrode d'essai ne se recouvre pas d'un dépôt cathodique ; la faiblesse de la F. E. permet d'éviter un accident sur lequel je reviendrai. L'élément que j'emploie est du type Daniell ; Zn plonge dans une solution de SO^4Zn ; Cu est remplacé par une lame de Cd plongée dans une solution saturée de SO^4Cd . Un flacon,

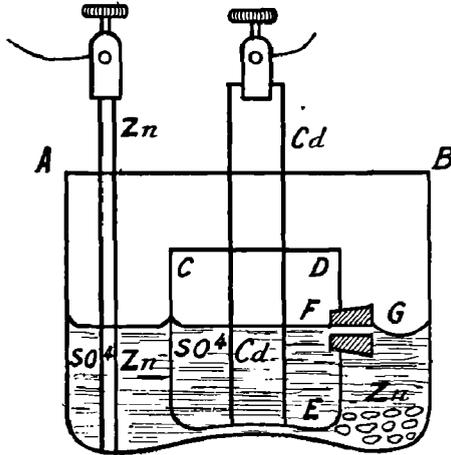


FIG. 7

dont on a enlevé la moitié supérieure, constitue une cuve parallépipédique de $4,5 \times 4 \times 2,5$ cm. A l'intérieur de cette cuve s'en trouve une plus petite de $2,5 \times 2,5 \times 1$ cm., obtenue en coupant un flacon plus petit ; la solution de SO^4Zn se trouve dans le flacon extérieur et la solution de SO^4Cd dans le flacon intérieur. Dans une paroi DE de ce flacon, j'ai percé un trou dans lequel j'enfonce un bouchon FG percé d'un trou suivant son axe et à l'intérieur duquel j'ai passé un petit fragment

de tube thermométrique. Je m'arrangeais de façon que le niveau des 2 solutions de sulfate soit dans le plan horizontal passant par l'axe du tube thermométrique. Les différentes pièces de cet élément sont maintenues en place par des cales de liège. Comme il peut arriver qu'un peu de la solution de SO^4Cd s'échappe par le tube thermométrique, je dispose, au-dessous de l'orifice de ce tube et au fond de la solution de SO^4Zn , de petits fragments de Zn : ce Zn est destiné à déplacer Cd de SO^4Cd tombé dans la solution de SO^4Zn .

Outre cet élément au Cd, j'ai encore employé fréquemment un élément Daniell de petit calibre, comme on le verra plus loin.

Le liquide à essayer était placé dans une petite auge en porcelaine (vase renfermant de la pâte dentifrice) placée sur un petit plateau porté par une tige munie de dents, faisant office de crémaillère et susceptible d'être élevée ou abaissée par l'intermédiaire d'un pignon mû par une vis moletée ; une roue à rochet permettait d'embrayer à l'aide d'un ressort et de fixer l'auge à la hauteur voulue.

TEMPS PENDANT LEQUEL ON POLARISE.

Avec l'élément Daniell, la polarisation doit durer une seconde seulement ; avec l'élément au Cd, on la fait durer 4 à 5 secondes (on compte jusqu'à cinq pendant qu'on a le doigt posé sur le bouton de l'interrupteur).

2. MODE PRÉPARATOIRE.

Veut-on, à titre d'exemple, rechercher si une solution d'acétate d'Ag, dans laquelle on a plongé une lame de Cu pendant un certain temps, contient encore de l'Ag ? On fixe en A, B, C, trois petites lames d'Ag soudées à 3 fils de laiton ; on remonte l'auge de telle façon que les 3 lames d'Ag touchent le fond de cette auge, on verse

dans celle-ci la solution à essayer et on presse sur le bouton de l'interrupteur qui commande l'élément polariseur ; lâchant ce bouton, on presse immédiatement sur le bouton de l'interrupteur de l'électromètre et on observe si le ménisque du petit Hg se déplace ou reste immobile : dans le premier cas, il n'y a plus d'Ag dans la solution ; dans le second cas, il y en a encore.

Veut-on mettre en évidence le phénomène du déplacement à l'aide d'une expérience de cours, par exemple, le déplacement, par Cd, de Ag de $C^2H^3O^2Ag$? On prendra une solution de $C^2H^3O^2Ag$ et, après y avoir plongé les 3 électrodes d'Ag, on fera observer qu'il n'y a pas polarisation de l'électrode A, ce qui permet de faire constater, *sans analyse* chimique, qu'on va soumettre à l'expérience un sel d'Ag ; quand on supposera que Cd a déplacé totalement Ag, on recommencera l'essai précédent et on constatera que l'électrode A se polarise dans la solution primitive filtrée, tandis qu'une électrode de Cd s'y polarise pas, ce qui permet de conclure que Cd a pris la place de Ag dans la solution primitive.

Remarques 1. — Il arrive souvent que les 2 électrodes A et B, quoique faites avec un même échantillon de métal et décapées d'une façon identique, présentent une différence de potentiel notable et il n'est pas toujours facile de se débarrasser de cette polarisation que j'appellerai *polarisation accidentelle* ; il arrive souvent aussi que des électrodes se laissent polariser dans la solution d'un sel du métal dont elles sont faites, sans doute parce qu'elles n'ont pas été mouillées convenablement par la solution ; l'emploi de cette méthode ne laisse donc pas que de demander beaucoup de circonspection.

Un des moyens qui m'a paru le plus efficace pour faire cesser la polarisation accidentelle consiste à porter la solution à essayer à une température d'une quarantaine

de degrés et à y laisser les électrodes plonger quelque temps avant de faire l'essai. Si on décape les électrodes au papier de verre, il est bon, avant de faire l'essai, de les mouiller plusieurs fois, soit avec de l'eau, soit avec la solution, et de les essuyer chaque fois avec un linge.

2. — Lorsque l'électromètre n'accuse pas de polarisation de l'électrode A, il est bon de faire l'essai suivant. Ayant pressé sur le bouton de l'interrupteur de l'électromètre et n'observant aucun déplacement du ménisque du Hg, sans cesser de presser sur le bouton de l'électromètre, on appuie sur celui de l'interrupteur qui commande l'élément polariseur, afin de voir si, cette fois, le ménisque du Hg se déplace : de cette façon, on s'assure si les connexions sont bien établies, parce qu'alors le ménisque du Hg se déplace généralement. C'est pour faire cet essai que, pour abrégé le langage, j'appellerai, dans la suite, *observation à double contact*, que l'élément au Cd offre une grande supériorité sur l'élément Daniell : celui-ci fait en effet courir le risque de voir le Hg du tube capillaire remonter dans le réservoir, accident qui entraîne l'obligation de verser, à nouveau, du Hg (avec l'entonnoir à Hg) dans le réservoir jusqu'à ce que le ménisque reprenne la place qu'il doit occuper dans le tube capillaire.

3. — Il arrive parfois qu'en polarisant l'électrode A *négativement*, c'est-à-dire en la mettant en relation avec l'électrode négative de l'élément polariseur, on observe d'emblée une polarisation *positive* de A.

4. — Des électrodes d'un métal M, plongées dans la solution du sel AM' d'un autre métal, prennent généralement, avec l'élément Daniell, une polarisation qui se manifeste par un déplacement maximum de 2 cm. du ménisque du Hg ; avec l'élément au Cd, ce déplacement atteint 1 cm. au maximum ; une absence de polarisa-

tion se traduit par un déplacement de 0 à 3 mm. avec l'élément Daniell et de 0 à 2 mm. avec l'élément au Cd. Cette faible polarisation que l'on observe parfois quand des électrodes d'un métal plongent dans la solution d'un sel de ce métal me paraît due à une polarisation accidentelle qui se produit pendant l'immersion des électrodes et qui croît souvent très rapidement au point de prendre une valeur très appréciable même pendant la courte durée d'une expérience.

5. — Si, d'une part, la polarisation accidentelle est faible et si, d'autre part, elle reste sensiblement constante lors de 2 ou 3 essais consécutifs faits en vue de se rendre compte de cette constance, le plus simple est d'en tenir compte dans l'essai de la solution, c'est-à-dire de noter si la relation avec l'élément polariseur a eu, ou non, pour effet de la faire varier sensiblement.

6. — L'emploi de l'élément Daniell entraîne presque toujours la formation d'un dépôt catodique noir sur l'électrode A, ce que ne produit jamais l'élément au Cd.

JUSTIFICATION DE LA RUBRIQUE SOUS LAQUELLE J'AI
DÉSIGNÉ L'EXAMEN ÉLECTROMÉTRIQUE DE LA
SOLUTION DU SEL AM'.

Jusqu'à présent l'examen électrométrique de la solution du sel AM' m'a servi à déceler l'existence du métal M' quand il existe à l'état de cation simple ; je me suis posé cette question : « Ce mode d'examen est-il encore apte à déceler le métal M' quand celui-ci est à l'état d'*ion complexe* ? »

1. — Dans un tube à essais, je dissous du AzO^3Ag , je précipite Ag par $ClNa$, je lave le précipité et je le dissous dans AzH^4O : j'ai ainsi une solution de $ClAg$ ammoniacal ; or, on admet que, dans une semblable solution,

Ag est à l'état d'ion complexe $\text{Ag}(\text{AzH}^3)^2$; sous cet état, Ag est-il susceptible d'être décelé avec l'électromètre ? Des nombreux essais que j'ai faits, il semble résulter que la polarisation de l'électrode A en argent n'est jamais nulle, sans toutefois être de l'ordre de celle que donne un sel d'un métal autre que Ag. Avec l'élément Daniell, le déplacement du ménisque a une valeur *moyenne* de 3 mm., et, avec l'élément au Cd, une valeur moyenne de 2 mm. Si on admet que l'ion complexe est dissocié partiellement, quoique faiblement, en ions Ag et AzH^3 (Ostwald, *Eléments de Chimie inorganique*, trad. par Lazard, 2^e partie, 1905, p. 314), on est en droit de se demander si la faiblesse de la polarisation n'est pas due à la présence des ions Ag simples libres.

2. — Dans un tube à essais, je verse une solution de $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$ et, dans celle-ci, KOH en excès, de façon à dissoudre le précipité de $\text{Pb}(\text{OH})^2$; or, on admet que, dans une semblable solution, Pb est à l'état d'anion complexe PbO^2H ; sous cet état, Pb est-il encore susceptible d'être décelé par l'électromètre ? Ici, l'élément au Cd n'a pas fourni d'indication précise. Avec l'élément Daniell, j'ai fait des essais comparatifs, afin de pouvoir me prononcer plus sûrement ; le courant polariseur a passé pendant une seconde. Voici les déplacements du ménisque observés :

- Solution de $(\text{AzO}^3)^2\text{Ni}$: 1 cm. ;
- saturée de Cl^2Pb : < 1 mm. ;
- de PbO^2HK : 5 mm.

Il semble donc résulter de ces 2 essais que l'examen électrométrique perd beaucoup de sa sensibilité quand le métal que l'on se propose de rechercher existe, non plus à l'état d'ion simple, mais à l'état d'ion complexe.

On sait, d'autre part, que les sels dissous peuvent être plus ou moins dissociés suivant la nature du dissolvant

employé ; c'est ainsi que les sels dissous dans les alcools sont dissociés à un degré beaucoup moindre que dans l'eau et, pour le même sel, le degré de dissociation décroît avec la masse moléculaire de l'alcool. Il m'a donc paru intéressant de rechercher ce que devient la recherche électrométrique d'un métal lorsque celui-ci n'existe qu'en faible proportion à l'état d'ion dans la solution saline examinée.

1. SOLUTION DE $(\text{AzO}^2)^2\text{Cd}$ DANS L'ALCOOL ÉTHYLIQUE A 98° C.

A. — Je plonge les 3 électrodes de Cd dans l'alcool seul et j'envoie le courant de l'élément Daniell : on n'observe aucune polarisation de l'électrode A ; si on fait ce que j'ai appelé l'observation à double contact, on observe un déplacement de 1 à 3 mm. du ménisque.

B. — Dans un mortier de porcelaine chaud, je mets quelques cristaux de $(\text{AzO}^2)^2\text{Cd}$ qui fondent dans leur eau de cristallisation et je verse par dessus de l'alcool à 98°. Lançant alors, pendant 1 seconde, le courant de l'élément Daniell, j'observe que l'électrode A s'est polarisée : le déplacement du ménisque du Hg atteint 1 cm. ; l'observation à double contact produit un déplacement du ménisque tel que le Hg du tube capillaire risque de remonter dans le réservoir. L'élément au Cd est ici de beaucoup préférable au Daniell : la polarisation de A se manifeste en effet par un déplacement de 3 mm. et l'observation à double contact amène un déplacement de 1 à 2 cm.

2. SOLUTION DE AzO^2Ag DANS L'ALCOOL ÉTHYLIQUE A 98° C.

L'élément Daniell produit une polarisation de l'électrode A qui se manifeste par un déplacement de 4 mm.

du ménisque ; l'observation à double contact produit, comme dans le cas précédent, un déplacement dangereux pour l'électromètre ; l'élément au Cd donne des déplacements de 3 mm., dans le premier cas, de 1 à 2 cm. dans le deuxième cas.

3. SOLUTION DE $(\text{AzO}^3)_2\text{Cd}$ DANS LA GLYCÉRINE PURE DU COMMERCE (30° BAUMÉ)

A. — Je plonge les 3 électrodes de Cd dans la glycérine et j'envoie le courant de l'élément Daniell pendant 25 secondes : l'électrode A ne se polarise pas ; l'observation à double contact fait apparaître un déplacement *très lent* du ménisque atteignant 2 à 3 mm. au bout de 5 secondes environ.

B. — Je dissous $(\text{AzO}^3)_2\text{Cd}$ dans de la glycérine en opérant comme précédemment avec l'alcool (mortier chaud, fusion de $(\text{AzO}^3)_2\text{Cd}$ dans son eau de cristallisation, addition de glycérine) ; ayant lancé pendant 25 secondes le courant de l'élément Daniell, on n'observe aucune polarisation de l'électrode A ; l'observation à double contact fait apparaître un déplacement *très rapide* et considérable au point de devenir dangereux pour l'électromètre.

4. SOLUTION DE AzO^3Ag DANS LA GLYCÉRINE.

Mêmes résultats. La polarisation de A est insignifiante après 25 secondes de relation avec l'élément Daniell : l'observation à double contact fait apparaître un déplacement *très rapide* et considérable du ménisque.

Conclusion. — Les expériences 1 et 2 semblent indiquer que Cd et Ag se laissent polariser dans des solutions *alcooliques* de leurs sels. Si l'on rapproche ce fait de celui de l'absence relative des ions Cd et Ag dans ces solutions et de la conclusion formulée précédemment

au sujet des ions complexes, il semble qu'on puisse admettre que l'absence de polarisation d'un métal M, plongé dans la solution d'un de ses sels, est due à une action spécifique exercée par le métal M de la solution saline, lorsqu'il est à l'état de cation simple, et que, par suite, la méthode de recherche électrométrique d'un métal est, avant tout, une méthode propre à déceler un métal à l'état d'ions simples.

Toutefois, si, comme je l'ai montré, la méthode électrométrique est impuissante à déceler la présence d'un métal dans un sel dissous dans certains dissolvants (notamment ceux qui sont peu dissociants), celle que j'ai définie sous le nom de méthode d'observation à double contact peut encore rendre quelques services, ne serait-ce que pour rechercher si un de ces dissolvants contient quelque sel en dissolution. La méthode d'observation à double contact représente donc, dans le cas des dissolvants peu dissociants, le dernier vestige de la méthode électrométrique de recherche d'un métal.

§ 2. — RÉSULTATS.

Je vais maintenant donner, sous forme de tableaux, les résultats expérimentaux que j'ai obtenus en opérant sur les 4 genres principaux de sels : chlorures, sulfates, azotates et acétates.

Sur la première ligne horizontale, j'inscrirai les métaux déplaçants dans l'ordre où ils sont placés sur le tableau I-IV; les métaux déplacés seront inscrits dans le même ordre sur une colonne verticale au-dessous du métal déplaçant correspondant : on vérifiera ainsi très facilement que les métaux se déplacent dans l'ordre que j'ai annoncé. Un signe + indiquera que l'on se trouve en présence d'un cas douteux de déplacement ; la surface du métal déplaçant aura généralement subi,

dans ce cas, un changement d'aspect bien net sans qu'aucun phénomène extérieur n'ait pris naissance, ou bien encore il se sera produit, sur le métal déplaçant M , un dépôt d'un sel d'un métal M' qui ne différera que par la valence, et non par la nature, du métal M' du sel AM' contenu dans la solution primitive.

Les tableaux qui vont suivre feront connaître en outre l'aspect des dépôts formés par les métaux déplacés.

Remarque. — Comme certains métaux, pris parmi ceux que je me suis proposé de considérer, peuvent, bien que ne figurant pas sur les tableaux I-IV que j'ai dressés, donner néanmoins lieu au phénomène du déplacement, j'ai séparé ces métaux des autres par un double trait vertical.

CHLORURES MÉTALUX DÉPLAÇANTS

MÉTALUX DÉPLACÉS	Zn	Al	Cd	Pb	Sn	Fe	Co	Bi	Ni	Sb	Cu	Hg	Pt	Au	Ag
Cd	Cd noir														
Pb	Pb noir	Pb noir	Pb noir												
Sn	Sn noir	Sn noir	Sn noir	Sn gris crist.											
Fe															
Co															
Bi	Bi noir	Bi noir	Bi noir	Bi noir	Bi noir	Bi noir									
Ni															
Sb	Sb noir	Sb noir	Sb noir	Sb noir	Sb noir	Sb noir									
Cu	Cu noir	Cu rouge noir	Cu noir	Cu noir	Cu rouge noir	Cu rouge	Cu rouge	+ tache noire	+ vert						
Hg	Hg noir	Hg noir	Hg noir	Hg noir	Hg noir	Hg noir	Hg noir	+ blanc	+ blanc	+ blanc	Hg noir	Hg noir			Hg noir
Pt	Pt noir	Pt noir	Pt noir	Pt noir	Pt noir	Pt noir	Pt noir	Pt noir	Pt noir	+ tache	Pt noir	Pt noir	Pt noir		+ tache
Au	Au noir	Au noir ou jaune	Au noir	Au noir	Au noir	Au noir	Au noir	Au noir	Au noir	+ tache	Au noir	Au noir	Au noir		+ tache

SULFATES MÉTAUX DÉPLAÇANTS

MÉTAUX DÉPLACÉS	Zn	Cd	Al	Fe	Co	Bi	Ni	Cu	Hg	Ag	Pb	Sn	Sb
Cd	Cd noir												
Fe													
Co													
Bi													
Ni													
Cu	Cu rouge noir	Cu noir	Cu mamelons rouges	Cu rouge	Cu rouge							Cu rouge noir	+ tache
Hg	Hg noir amalg.	Hg amalg.	Hg noir	Hg noir	Hg gris	Hg globules		Hg amalg.		Hg noir		Hg noir	+ poils
Ag	Ag noir	Ag noir	Ag noir	Ag noir	Ag noir	Ag dendrites		Ag noir crist.	Ag noir		Ag noir	Ag noir	

AZOTATES MÉTAUX DÉPLAÇANTS

MÉTAUX DÉPLACÉS	Zn	Al	Cd	Pb	Fe	Co	Ni	Bi	Cu	Hg	Ag	Sn	Sb
Cd													
Pb	Pb noir	Pb crist.	Pb noir										
Fe													
Co													
Ni													
Bi	Bi noir	Bi noir	Bi noir	Bi noir	Bi noir							Bi noir	
Cu	Cu noir	Cu mamelons rouges	Cu noir	Cu noir	Cu rouge	Cu rouge						Cu brun	+ tache
Hg	Hg amalg.	Hg noir	Hg noir	Hg amalg.	Hg noir	Hg noir		Hg goutel. amalg.	Hg amalg.			Hg noir	Hg goutel.
Ag	Ag noir	Ag crist.	Ag noir	Ag noir	Ag noir	Ag noir		Ag noir	Ag noir amalg.	Ag crist.		Ag noir	Ag crist.

ACÉTATES MÉTAUX DÉPLAÇANTS

MÉTAUX DÉPLACÉS	Zn	Al	Cd	Pb	Fe	Co	Ni	Bi	Cu	Hg	Ag	Sn	Sb
Cd	Cd noir												
Pb	Pb noir	Pb crist.	Pb noir										
Fe													
Co													
Ni													
Bi													
Cu	Cu noir	Cu rouge	Cu noir	Cu noir rouge		Cu rouge		Cu rouge					
Hg	Hg amalg.	Hg noir	Hg amalg.	Hg amalg.		Hg noir		Hg noir	Hg amalg.			Hg noir	+ crist.
Ag	Ag noir	Ag gris	Ag noir	Ag noir		Ag noir		Ag gris	Ag noir	Ag noir		Ag noir	+ crist.

Remarque. — Ces recherches m'ont amené à observer 2 faits qui ne me paraissent pas avoir été mentionnés jusqu'ici :

1. — Al plongé dans une solution de Cl^3Au aussi neutre que possible donne naissance à la formation d'or colloïdal ; la solution aurique prend une magnifique couleur pourpre, visible seulement par transparence ; par réflexion, la solution possède une couleur jaune sale. Je ne vois guère à rapprocher de cette réaction que celle que donne Zn avec une solution de Cl^3Au à laquelle on a ajouté du Cl^3Fe et du AsO^4H^3 (Carnot, C. R. 97 — 105 — 1883). — Une addition préalable de Cl^3Al à la solution de Cl^3Au empêche cette réaction de se produire.

2. — Al plongé dans une solution aurique acide donne naissance à de l'or réduit en paillettes jaunes qui viennent flotter à la surface de la liqueur aurique. Cette réaction nous apprend que 4 seulement des métaux que j'ai considérés peuvent, lorsqu'ils ont été déplacés par d'autres métaux, se présenter sous leur aspect ordinaire, savoir : Cu, Hg, Ag et Au.

INFLUENCE DES IMPURETÉS DU MÉTAL DÉPLAÇANT SUR LE PHÉNOMÈNE DU DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE.

D'après la façon même dont les tableaux précédents ont été dressés, les métaux figurant dans la partie supérieure de ces tableaux déplacent ceux qui figurent dans la partie inférieure et la réciproque n'a pas lieu. Il en résulte que le problème de la recherche de l'influence des impuretés du métal déplaçant sur le phénomène du déplacement réciproque se trouve très nettement circonscrit et réduit à celui-ci :

RECHERCHER L'INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DES MÉTAUX
SITUÉS A LA PARTIE SUPÉRIEURE DES TABLEAUX
PRÉCÉDENTS DANS LES MÉTAUX OCCUPANT LA
PARTIE INFÉRIEURE DES MÊMES TABLEAUX.

Cette recherche est d'autant plus facile à faire que les impuretés des métaux se présentent tout naturellement dans l'ordre indiqué. C'est ainsi par exemple que l'échantillon de Sb analysé, dont j'ai fait mention contenait du Pb et du Fe, métaux qui sont avant Sb ; le Ni du commerce contient du Co et du Fe, métaux qui sont avant Ni ; la monnaie de billon contient du Sn et du Zn qui sont avant Cu ; la monnaie d'argent contient du Cu qui est avant Ag ; la monnaie d'or contient du Cu qui est avant Au ; le Pt du commerce contient du Cu (il noircit par SH²) qui est avant Pt, etc... Or tous les essais que j'ai effectués pour rechercher l'influence de ces impuretés sur le phénomène du déplacement m'ont conduit à cette conclusion que *l'influence des impuretés est pratiquement nulle*. C'est ainsi que le Ni pur qui ne déplace presque aucun autre métal n'en déplace pas davantage quand il est impur, c'est-à-dire mélangé ou allié à du Fe ou du Co qui déplacent un certain nombre de métaux.

ACCORD DES FAITS AVEC LES CONSÉQUENCES AUX-
QUELLES CONDUIT LE CRITÉRIUM ÉLECTROMÉTRIQUE
DU PHÉNOMÈNE DU DÉPLACEMENT, CRITÉRIUM
QUE J'AI FAIT CONNAITRE PRÉCÉDEMMENT.

Afin d'abrégé le langage, je dirai qu'un métal est plongé dans tel métal pour dire qu'il est plongé dans la solution du sel de ce métal dont le genre est indiqué en tête du paragraphe correspondant.

Je rappelle d'abord la double règle que j'ai énoncée précédemment : « Un métal M immergé pendant quelque

temps dans l'eau devient + par rapport à un échantillon du métal M immergé récemment dans l'eau ; un métal M immergé pendant quelque temps dans la solution du sel AM' devient — par rapport à un échantillon du même métal immergé récemment dans la même solution ». Pour abréger, j'énoncerai ainsi la 2^e partie de cette règle : « M est négatif dans M' ».

§ 1. — CHLORURES.

Zn est — dans Cd, Pb, Cu, Hg, Pt, Au qu'il déplace ; il ne peut être question, avec Zn, des solutions de Sn, Bi, Sb, en raison de leur caractère fortement acide, car elles donnent lieu, avec ce métal, à un fort dégagement d'H qui produit une polarisation spéciale.

L'examen des résultats fournis par Al n'offre aucun intérêt ; lorsqu'on plonge, en effet, Al dans une solution saline quelconque, Al se recouvre presque toujours de très fines bulles de gaz qui produisent une perturbation ; cependant Al est — dans Pb, Cu, Hg, Pt en solutions très étendues.

Cd est — dans Pb, Cu, Hg, Pt, Au qu'il déplace. La remarque faite à propos de Zn et relative à Sn, Bi, Sb s'applique évidemment ici.

Pb est — dans Sn, Bi, Sb, Cu, Hg, Pt, Au, c'est-à-dire dans tous les métaux qu'il déplace.

Sn est — dans Cu, Hg, Pt, Au qu'il déplace ; observation impossible avec Bi et Sb.

Fe est — dans Cu, Hg, Pt, Au qu'il déplace ;

Co est — dans Cu, Hg, Pt, Au qu'il déplace ; observation impossible avec Bi et Sb.

Bi m'a fourni l'occasion de faire une observation importante. Lorsqu'on plonge Bi dans Cl²Cu, la surface de Bi change d'aspect et il est extrêmement difficile de se prononcer. Très souvent, en effet, la surface d'un métal

qu'on immerge dans une solution saline (ou même dans l'eau) peut subir une altération sur une épaisseur extrêmement faible et le phénomène de la coloration des lames minces, qui se produit alors dans ce cas, peut donner le change et faire croire à l'existence d'un dépôt métallique coloré. C'est un phénomène de ce genre qui me paraît se produire lorsqu'on plonge un barreau de Bi dans une solution de Cl^2Cu ; on observe encore ce phénomène quand on plonge Bi dans Cl^3Au , dans quel cas il prend une belle couleur bleu violacé. Or, si l'on dépose une goutte d'une solution de Cl^2Cu sur une lame de Pt et qu'on touche la lame de Pt, avec un petit barreau de Bi, dans la région recouverte par la solution de Cl^2Cu , on ne voit aucun dépôt se produire sur la lame de Pt. L'électromètre vient confirmer ce résultat car Bi est + dans Cu. De même, Bi est + dans Hg qu'il ne déplace pas ; toutefois, notons que Bi, immergé pendant plusieurs jours dans une solution de Cl^2Hg , se recouvre d'un dépôt blanc adhérent de calomel. Je reviendrai plus loin sur les cas de ce genre. Enfin Bi est — dans Pt et Au qu'il déplace.

Ni est — dans Cu, Hg, Pt, Au ; il donne lieu à la formation de ClCu dans Cl^2Cu et à la formation de ClHg dans Cl^2Hg et déplace Pt et Au.

Sb est + dans Pt et Au : plongé pendant plusieurs jours dans une solution de ces métaux, sa surface se ternit, devient noirâtre, sans qu'il se forme un dépôt bien net.

Cu est — dans Pt et Au qu'il déplace ; plongé dans¹ Hg, il présente presque immédiatement une F. E. nulle, en même temps que sa surface s'amalgame.

Ag est — dans Hg, Au, Pt qu'il déplace.

Remarques 1. — La différence de potentiel observée, dans le cas de l'immersion dans Cl^2Hg , tombe très rapi-

dement à zéro pour Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Cu ; ce fait est évidemment dû à l'amalgamation de ces métaux, particularité du phénomène du déplacement mise en évidence par l'électromètre ; l'exception apparente présentée par Ni dans Cu et Hg semble, dans le même ordre d'idées, pouvoir être mise sur le compte de la formation d'un dépôt sur ce métal (ClCu et ClHg).

2. — Si l'on plonge simultanément 3 électrodes du même métal dans une solution de Cl^2Hg , on constate que l'on ne peut polariser celle que j'ai appelée l'électrode A : Al et Fe présentent donc cette particularité curieuse de se polariser dans leurs propres sels et de ne pouvoir se polariser dans une solution de Cl^2Hg . Il me semble légitime de regarder ce fait singulier comme la preuve de cet autre fait que Hg ne se polarise pas dans ses sels ; il constitue en outre un critérium du phénomène du déplacement, critérium que j'avais cru tout d'abord susceptible de généralisation.

3. — Me basant sur les résultats précédents, j'ai amalgamé 2 électrodes de Cu (en les plongeant dans une solution d'azotate acide de Hg) et je les ai plongées successivement dans une solution de Cl^3Au et dans une solution de Cl^4Pt : Cu amalgamé s'est montré — dans Au et Pt ; or Hg déplace Au et Pt : ce résultat me paraît pouvoir s'interpréter en admettant que Hg obéit à la règle que j'ai donnée.

4. — Ayant plongé 3 électrodes de Ni dans Cl^2Hg , on constate que l'électrode A est impolarisable ; elle est recouverte de ClHg offrant une teinte un peu grise due peut-être à quelques traces de Hg : la non polarisation n'est donc pas un critérium du déplacement.

§ 2. — SULFATES.

Zn, Cd sont — dans tous les métaux qu'ils déplacent ; Al est + dans Cd qu'il ne déplace pas, + dans Cu qu'il ne déplace qu'au bout d'un temps fort long, sous forme de petits rognons rouges, + dans Hg et Ag qu'il déplace (même remarque à faire que pour les chlorures).

Fe est — dans Cu, Hg, Ag qu'il déplace ;

Co est — dans Cu, Hg, Ag qu'il déplace ;

Bi est + dans Cu qu'il ne déplace pas et dans Hg et Ag qu'il ne déplace que fort peu et à la longue ; Ni est + dans Cu, Hg et Ag qu'il ne déplace pas ; Cu est — dans Hg (dans lequel il s'amalgame immédiatement) et dans Ag qu'il déplace ; Ag est — dans Hg qu'il déplace ; Pb est + dans Cu et Hg qu'il ne déplace pas, — dans Ag qu'il déplace ; Sn est — dans Cu, Hg, Ag qu'il déplace ; Sb est + dans Cu, Hg et Ag qu'il ne déplace pas.

Remarques 1. — On a vu que si l'on plonge 3 électrodes de Ni dans Cl^2Hg , l'électrode A ne se laisse pas polariser ; il y avait, dans ce cas, dépôt de ClHg sur Ni ; si l'on plonge 3 électrodes de Ni dans SO^4Hg , l'électrode A se laisse, au contraire, polariser.

2. — Si on plonge 3 électrodes de Cu dans Cl^2Hg , l'électrode A ne se laisse pas polariser ; si on plonge 3 électrodes de Cu dans SO^4Hg , on constate que l'électrode A se laisse polariser ; cette différence aurait-elle quelque relation avec le fait que SO^4Hg est dissous en présence d'un grand excès de SO^4H^2 ?

D'autre part, Cu amalgamé, plongé dans SO^4Ag^2 , y noircit immédiatement ; or Ag, plongé dans SO^4Hg , s'y recouvre également d'un dépôt noir et, de plus, Ag est négatif dans SO^4Hg , comme il a été dit : il ne semble donc pas qu'on puisse assimiler Cu amalgamé à Hg quand on le plonge dans SO^4Hg .

3. — Ag (électrode A) se laisse polariser dans SO^4Hg , malgré le dépôt de Hg sur cette électrode.

§ 3. — AZOTATES

Zn est + dans Cd qu'il ne déplace pas : c'est même cette observation qui m'a conduit à rechercher si Zn déplace Cd de son azotate comme il le déplace de son chlorure et de son sulfate ; Zn est — dans Pb, Cu, Hg qu'il déplace ; *toutefois Zn est + dans Ag qu'il déplace cependant, ce qui constitue une exception très nette à la loi que j'ai formulée.*

Al est + dans Pb et Cu qu'il ne déplace qu'au bout d'un temps fort long, — dans Hg qu'il déplace, + dans Ag qu'il déplace.

Cd est — dans Pb, Cu, Ag, Hg qu'il déplace ; Pb est — dans Cu, Ag, Hg qu'il déplace ; Fe est + dans Cu (solution étendue ou concentrée) ; cette polarité a été observée alors que Fe immergé en premier lieu ne portait aucune trace de dépôt ; Fe est — dans Hg qu'il déplace et + dans Ag qu'il déplace cependant, ce qui constitue une 2^e exception à la loi. Co est — dans Cu (solution très étendue) qu'il déplace, — dans Hg et Ag qu'il déplace également. Ni est + dans Cu, Hg et Ag qu'il ne déplace pas ; Bi est + dans Cu qu'il ne déplace pas, — dans Hg et Ag qu'il déplace ; Cu est — dans Hg et Ag qu'il déplace ; Ag est + dans Hg qu'il ne déplace pas.

Sn est — dans Cu, Hg et Ag qu'il déplace ; Sb est + dans Cu qu'il ne déplace pas et dans Hg et Ag qu'il ne déplace pas et dans Hg et Ag qu'il ne déplace qu'au bout d'un temps fort long.

Remarques 1. — Deux exceptions très nettes à la loi que j'ai formulée ont été observées avec les azotates (Zn et Fe dans AzO^3Ag) ; étant donné que l'une d'elles s'est produite avec Fe, on est tout naturellement porté

à rapprocher cette exception du phénomène de la passivité de Fe, l'anion AzO^3 étant en effet en jeu. Il peut sembler étrange d'englober Zn et Fe dans la même explication, mais le fait que Zn ne déplace pas Cd de son azotate, alors qu'il déplace ce métal de ses autres sels, vient donner un solide appui à cette manière d'envisager les choses. Peut-être est-il aussi permis de rapprocher Al de Fe et de Zn et de voir la cause de la polarité anormale de Al dans Ag dans l'action exercée sur Al par l'anion AzO^3 .

2. — Cu plongé dans $(\text{AzO}^3)_2\text{Hg}$ s'amalgame ; la F. E. tombe très vite à zéro ; Cu ainsi amalgamé, jouant le rôle d'électrode A se laisse polariser dans $(\text{AzO}^3)_2\text{Hg}$.

3. — Cu amalgamé est — dans AzO^3Ag , dans lequel il se recouvre d'un dépôt noir.

4. — Ag (électrode A) se laisse polariser dans $(\text{AzO}^3)_2\text{Hg}$ (voir Acétates).

§ 4. — ACÉTATES.

Zn est — dans Cd, Pb, Cu, Hg et Ag qu'il déplace ; Al est + dans Pb et Cu qu'il ne déplace qu'après un temps très long, dans Ag qu'il déplace promptement et — dans Hg qu'il déplace ; Cd est — dans Pb, Cu, Hg et Ag qu'il déplace ; Pb est — dans Cu, Hg, Ag qu'il déplace ; Fe est + dans Cu, Hg, Ag qu'il ne déplace pas ; Co est — dans Cu, Hg, Ag qu'il déplace ; Ni est + dans Cu, Hg, Ag qu'il ne déplace pas ; Bi est — dans Cu, Hg, Ag qu'il déplace ; Cu est — dans Hg et Ag qu'il déplace.

Sn est + dans Cu qu'il ne déplace pas, — dans Hg et Ag qu'il déplace ; Sb est positif dans Cu, Hg et Ag qu'il ne déplace pas.

Remarques 1. — Cu s'amalgame dans l'acétate de

Hg; la F. E. tombe très vite à zéro et la polarisation de l'électrode A est impossible dans l'acétate de Hg.

2. — Ag est + dans Hg qu'il ne déplace pas et Ag (électrode A) ne se laisse pas polariser : *on voit donc que Ag est impolarisable dans un sel de Hg*, ce qui constitue un résultat très curieux.

3. — Cu amalgamé est — dans Ag et s'y recouvre d'un dépôt noir.

CONSIDÉRATIONS RELATIVES AU CRITÉRIUM ÉLECTRO-
MÉTRIQUE DU DÉPLACEMENT. — SIGNIFICATION
EXACTE DE CE CRITÉRIUM.

Ce critérium me paraît susceptible d'être considéré comme une vérification expérimentale directe de l'interprétation que j'ai donnée, au début de ce travail, du mécanisme du phénomène du déplacement. En effet, j'ai admis qu'un métal M, plongé dans la solution d'un sel AM', envoie des ions M dans cette solution et, de ce fait, prend une charge négative ; cette charge est, à chaque instant, neutralisée par celle des ions M', venant de la solution du sel AM', lesquels passent de l'état d'ions à l'état de matière ; or il me paraît vraisemblable d'admettre que la neutralisation de M, au point de vue électrique, puisse être en retard sur l'émission des ions M et qu'en conséquence le métal M, plongé dans la solution du sel AM', dont il déplace le métal M' puisse toujours avoir un potentiel *inférieur* à celui que possède une lame du métal M qui, étant plongée récemment dans la solution du sel AM', ne ferait que commencer à envoyer des ions M.

Dans le cas où le métal M ne déplace pas le métal M' de la solution du sel AM', cette solution se comporterait, vis-à-vis du métal M, dans le même sens que l'eau, c'est-à-dire que, comme je l'ai montré, le métal M, plongé

depuis un certain temps dans la solution du sel AM' , posséderait un potentiel *supérieur* à celui que possède une lame du métal M immergée récemment dans la solution du sel AM' . J'ai déjà fait remarquer que l'expérience m'a appris que, dans ce cas, le phénomène, tout en s'effectuant dans le même sens qu'avec l'eau, était généralement beaucoup plus accentué qu'avec ce liquide. Voici l'explication que je propose de cette différence.

1. — *Polarisation par le séjour dans l'eau.* Supposons la pression de dissolution du métal M supérieure à la pression osmotique régnant au sein de l'eau : le métal M envoie alors des ions M positifs et se charge négativement : un champ électrique prend alors naissance, agissant dans le même sens que la pression osmotique, s'ajoutant en conséquence à celle-ci pour former une force égale à la pression de dissolution du métal M . En regard de la surface du métal M il se forme une couche d'ions M ; en d'autres termes, il se produit une certaine déformation du milieu, laquelle consomme, pour se produire, une certaine quantité d'énergie ; cette énergie s'emmagasine dans la surface de la lame du métal M immergé dans l'eau : la surface d'une lame de métal M , immergée dans l'eau depuis un instant, et celle d'une lame de métal M qu'on ne fait qu'immerger ne sont donc pas physiquement semblables et on comprend par conséquent qu'il y ait, entre les deux, une différence de potentiel.

2. *Polarisation du métal M par le séjour dans la solution du sel AM' dont il ne déplace pas le métal M' .* — Le métal M envoie encore des ions et se charge négativement ; un champ, de même sens que la pression osmotique qui règne au sein de la solution du sel AM' , s'ajoute encore à cette pression osmotique pour former une force égale à la pression de dissolution du métal M . En regard

de la surface du métal M il se formera encore une couche, non plus seulement d'ions M, comme dans le cas de l'eau, mais encore d'ions M' existant déjà dans la solution : on conçoit donc que la déformation subie, dans ce cas, par le milieu qui environne le métal M, puisse être plus complexe que dans le cas de l'eau ; elle peut aussi correspondre à la mise en jeu d'une quantité d'énergie plus grande, d'où la différence constatée entre la grandeur de la différence de potentiel de 2 lames du métal M plongées, dans des conditions analogues, d'une part, dans de l'eau, d'autre part, dans une solution du sel AM'.

D'après ce que je viens de dire, la polarité sur laquelle j'ai basé la recherche électrométrique du déplacement serait une conséquence de l'émission d'ions de la part du métal M. A l'appui de cette façon d'envisager les choses, je citerai deux faits expérimentaux que j'ai déjà signalés sans en tirer de conséquence :

1° Ni est — dans Cu et dans Hg (anion Cl²) : or Ni ne déplace ni Cu ni Hg de leur chlorure ; il semble donc qu'il y ait là une exception à la loi que j'ai formulée. En réalité, Ni se recouvre soit d'un dépôt de ClCu, soit d'un dépôt de ClHg, et par le mécanisme suivant : Ni envoie des ions (on perçoit facilement en effet, çà et là, la couleur verte du Cl²Ni) et se charge négativement ; la neutralisation électrique de Ni se fait alors par l'intermédiaire des ions Cu ou Hg divalents qui, au lieu de perdre toute leur charge, comme cela arrive habituellement dans le phénomène du déplacement, n'en perdent que moitié et passent à l'état d'ions monovalents.

2° Dans le cas de déplacements s'effectuant très lentement (déplacement par Fe du Cu de (AzO³)₂Cu, déplacement par Sb de Ag de AzO³Ag etc...), on a vu que la loi que j'ai formulée semblait également en défaut ; or on s'explique que, si le déplacement du métal M' est extrêmement lent, le métal M n'ait que peu ou point encore

envoyé d'ions pendant le temps (égal à quelques minutes) que demande l'essai électrométrique.

Action des bulles d'Hydrogène. — J'ai dit que les résultats fournis par certains métaux, Al notamment, dans les recherches précédentes, devaient être considérés comme entachés d'erreur par suite d'un dépôt de bulles d'H sur ces métaux. Voici une expérience que j'ai imaginée pour appuyer cette assertion. Deux électrodes d'Ag, A et B (A reliée à la borne — et B à la borne + de l'électromètre) sont plongées dans ClH étendu; on introduit un fragment de Zn, gros comme une tête d'épingle, dans le liquide acide, au-dessous de l'électrode A; quand le dégagement de bulles gazeuses a cessé (afin de se mettre à l'abri du courant d'agitation produit par les bulles de gaz), on constate que l'électrode A est fortement négative (Hg descend dans le tube capillaire); on introduit un pareil fragment de Zn sous l'électrode B et, dans les mêmes conditions, on constate que cette électrode devient fortement négative par rapport à A (Hg remonte dans le tube capillaire).

§ III. — COMMENTAIRES RELATIFS AUX RÉSULTATS CONTENUS DANS LES 4 TABLEAUX DU § II.

L'examen de ces tableaux conduit aux remarques suivantes :

1° Les déplacements observés se font conformément aux indications fournies par les tableaux I-IV que j'ai dressés, au début de ce travail, en me basant sur la recherche de la polarité des couples réversibles du type $M \mid \text{solut. ét. de } AM \parallel \text{solut. conc. de } AM' \mid M'$.

Il est très important de remarquer que les faits sont, au contraire, *en désaccord* avec les prévisions basées sur les données de la Thermochimie :

1° Pb déplace en effet Sn de Cl^2Sn contrairement à ce que l'on est en droit de prévoir d'après ce qui est dit page 41; 2° Ag déplace Hg de Cl^2Hg contrairement à la conclusion formulée page 41.

2° Un certain nombre de déplacements que l'on serait en droit de prévoir d'après les tableaux I-IV ne se produisent pas. Exemple : déplacement de Fe, Ni, Co, par Zn, Cd.

3° Un certain nombre de déplacements qui ne rentrent pas dans le cadre des tableaux I-IV ont néanmoins lieu. Exemple : déplacement par Ag du métal de certains chlorures, déplacement par Sn du métal de certains sulfates, azotates, acétates, etc...

Je vais examiner séparément chacune de ces remarques.

§ I.

J'ai dit que les déplacements observés ont lieu généralement conformément aux indications fournies par les tableaux I-IV; or, ces tableaux ne doivent pas être pris trop à la lettre; en effet, d'après ce que j'ai fait remarquer, la place assignée à Al, sur ces tableaux, est en somme factice, puisque la polarité des couples formés avec Al, plongé dans un de ses sels, autre qu'un chlorure, est très éphémère. C'est ainsi que la place de Al, sur le tableau III, est plutôt au-dessous de Pb qu'au-dessus de ce métal: cependant Al déplace Pb de son azotate. Il faut toutefois remarquer que ce déplacement s'effectue dans des conditions un peu spéciales: ce n'est, en effet, qu'après 24 heures au moins d'immersion, que l'on voit apparaître, sur la surface de Al, de petits cristaux brillants de Pb qui croissent peu à peu, mais très lentement. Il y a donc, en somme, touchant le déplacement, par Al, de Pb de $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$, accord apparent seulement entre les faits et les prévisions tirées de l'étude de la

polarité des couples du type $M \mid \text{solution de } AM \parallel \text{solution de } AM' \mid M'$. L'explication de cette anomalie sera donnée dans le chapitre relatif à la 2^e remarque.

§ 2.

A quel ordre de phénomènes pourrait-on bien rapporter ce fait qu'un certain nombre de déplacements qu'on serait en droit de prévoir par la considération des tableaux I-IV ne se produisent pas ?

1. — Zn ne déplace pas Fe dans les conditions ordinaires. Cependant ce déplacement a été effectué par Capitaine (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome 2 — 1841) en plongeant Zn dans une solution de Cl^2Fe , aussi neutre que possible.

2. — Becquerel (C. R. de l'Académie des Sciences., tome 18, p. 449 — 1844) signale la réduction des sels de Fe, de Ni et de Co par Zn, avec le concours de la chaleur.

Il résulte de ces observations que 2 facteurs semblent avoir une influence marquée sur la production du déplacement, savoir : 1^o la présence d'un acide libre ; 2^o la température de la solution. L'influence du 1^{er} facteur pourrait peut-être être rapprochée de ce fait que Fe, Ni, Co ne peuvent être déposés, par voie électrolytique, en solutions acides, tandis que Cd, qui est généralement déplacé de ses sels par Zn, est susceptible d'être déposé électrolytiquement en solution acide. L'influence du facteur température peut être rapprochée de 2 ordres de phénomènes : 1^o la pression de dissolution de Zn augmente vraisemblablement, dans de grandes proportions, avec la température, puisque Zn décompose l'eau beaucoup plus rapidement à la température d'ébullition qu'à la température ordinaire ; 2^o l'élévation de la température a pour effet d'augmenter, dans une forte proportion, la dissociation du sel AM' et, par suite, la pression osmotique des ions au sein de la solution du sel AM' .

Or, d'après ce que j'é dirai au Chapitre IV, relativement à la 1^{re} phase du phénomène du déplacement (interprétation des expériences de Destrem), il semble qu'on puisse admettre que cette phase puisse exister aussi bien quand on a $P > p$ que lorsqu'on a $p > P$, P étant la pression de dissolution du métal M , p la pression osmotique au sein de la solution du sel AM' : la possibilité du phénomène du déplacement dépendrait donc non pas du signe de $P - p$, mais plutôt de la grandeur absolue de cette différence. Or il peut très bien se faire qu'une élévation de la température de la solution du sel AM' , tout en amenant un accroissement simultané de P et p , produise une variation de la différence $P - p$ dans un sens favorable à la production du phénomène du déplacement. C'est à cet ordre d'idées que me paraît encore devoir être rapporté ce fait que Ni , qui ne déplace pas Cu de son chlorure simple, le déplace immédiatement du chlorure double de Cu et de K .

Il me paraît facile de montrer l'action favorable d'une élévation de température sur la seconde phase du phénomène du déplacement. En effet, si on se reporte à la formule de Nernst, on y voit figurer, sous le signe Log , le quotient $\frac{P}{p}$; P , pression de dissolution de Zn , augmente avec la température; p , pression osmotique des ions Zn , étant d'abord très petit, on peut négliger ses variations : donc le terme relatif à Zn a grandi; il est facile de voir que le terme relatif à Fe a diminué; en effet, P' , pression de dissolution de Fe , a vraisemblablement grandi avec la température, mais dans des conditions différentes de celles dans lesquelles a grandi P , parce que Fe ne décompose pas l'eau; p' , pression osmotique des ions Fe est plus grande à chaud qu'à froid : donc $\frac{P'}{p'}$ peut avoir diminué, si l'on admet que la variation de P' est restée faible. On voit donc que la F. E. du

couple réversible, à l'existence duquel est liée celle du phénomène du déplacement, a vraisemblablement grandi.

En dehors de ces cas, il semble bien que le phénomène du déplacement ne se produise pas, contrairement aux prévisions basées sur l'examen des tableaux I-IV, par suite de l'existence de véritables phénomènes de polarisation. Je vais en effet montrer, dans ce qui suit, quelle relation étroite il y a entre l'existence, et surtout la non-existence, du phénomène du déplacement et le sens de la polarité de certains couples ; en d'autres termes, encore ici, j'ai cherché à pénétrer dans le phénomène du déplacement avec le secours de l'électromètre.

1. — Revenons au déplacement, par Al, de Pb de $(\text{AzO}^*)^2\text{Pb}$. Si l'on plonge simultanément une lame d'Al et une lame de Pb dans une solution de $(\text{AzO}^*)^2\text{Pb}$, on constate que Al est d'abord négatif par rapport à Pb, mais qu'après quelques minutes d'immersion il devient positif par rapport à Pb ; si, d'autre part, on retire la lame d'Al de la solution de $(\text{AzO}^*)^2\text{Pb}$, au bout de quelques jours, c'est-à-dire quand elle est recouverte de cristaux de Pb, on constate qu'elle est devenue, ou faiblement négative, ou faiblement positive par rapport à une lame de Pb pur ; il est donc vraisemblable d'admettre que Pb déposé sous forme de cristaux est très légèrement positif par rapport au Pb pur, dans l'état sous lequel on se le procure habituellement et que Al, tout en étant *descendu*, par un phénomène de polarisation, se trouve néanmoins encore *au-dessus* du Pb déposé sous forme de cristaux, tout en en étant vraisemblablement très rapproché. A l'appui de cette dernière assertion, je dirai que Pb, déposé dans les conditions dont il vient d'être question, a la forme cristalline, ce qui, comme l'on sait, ne se produit, en électrolyse, que lorsque la densité de courant est très faible.

2. — *Non-déplacement par Fe de Cu de son acétate.*
Plongeons, en même temps, dans une solution d'acétate de Cu à 2/10 moléc-gr. p. lit., une lame de Fe et une lame de Cu : on observe que Fe est négatif par rapport à Cu ; c'est aussi cette polarité que présentent ces 2 métaux quand on les immerge ensemble dans l'eau. Il semble donc que, jusqu'ici, c'est le dissolvant seul de l'acétate de Cu qui joue un rôle dans la polarité des 2 métaux considérés. Mettons maintenant la solution d'acétate de Cu dans un tube à essais et immergeons-y complètement la lame de Fe ; si, après quelques heures d'immersion, nous retirons la lame de Fe et la plongeons simultanément, avec une lame de Cu, soit dans l'eau, soit dans la dissolution d'acétate de Cu, nous observerons que Fe est devenu positif par rapport à Cu ; de plus, la lame de Fe ne porte aucune trace d'un dépôt de Cu. Opérons maintenant autrement. Plongeons la lame de Fe, à moitié seulement, dans la solution d'acétate de Cu, l'autre moitié restant dans l'air : pendant quelques minutes, Fe se montre négatif par rapport à Cu, puis positif ; au bout de quelques heures, nous observerons que Fe est attaqué au niveau de la surface libre de la solution d'acétate : il se recouvre, sur cette région, d'une couche de rouille ; en même temps, il se recouvre de Cu sur la portion de sa surface qui est immergée dans la solution d'acétate ; à partir de ce moment, Fe est constamment négatif par rapport à une lame de Cu décapée que l'on plonge, de temps à autre, dans la solution d'acétate de Cu, pour étudier la polarité de Fe. Au bout de 20 heures, la solution d'acétate a perdu totalement sa couleur verte : de verte qu'elle était, elle est devenue jaune rouille, par suite de la formation de rouille.

Cette double expérience peut se résumer ainsi : 1^o Tant que Fe se montre positif par rapport à Cu, il n'y a pas déplacement de Cu par Fe ; 2^o Dès que, pour une

cause ou pour une autre, il y a déplacement de Cu par Fe, Fe se montre négatif par rapport à Cu, ou réciproquement.

Je reviendrai plus loin sur le non-déplacement par Fe du Cu de son acétate.

J'ai eu l'occasion d'observer un certain nombre de cas où la polarité change de signe, à l'instar de ce qui se passe avec Fe et Cu plongés dans l'acétate de Cu. En voici quelques-uns :

1. — C'est d'abord *Al* qui se prête très facilement à ce genre de phénomène, comme on peut s'en douter d'après ce que j'ai déjà dit touchant ce métal. Outre le cas de *Al* plongé dans $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$, dont je viens de parler, je citerai encore celui de *Al* plongé dans Cl^2Cd : au début, *Al*, plongé dans une solution de Cl^2Cd avec une lame de *Cd* est négatif par rapport à *Cd*, mais il ne tarde pas à devenir positif par rapport à *Cd* ; or, *Al* ne déplace pas *Cd* de son chlorure ; il ne le déplace d'ailleurs pas davantage de ses autres sels.

2. — *Pb*, plongé dans une solution acide de Cl^2Sn , est d'abord négatif par rapport à *Sn*, mais, au bout de quelques heures, *Pb* devient positif par rapport à *Sn* ; or *Pb* déplace *Sn*, mais incomplètement : le déplacement cesse quand la polarité change de signe.

3. — *Fe*, plongé dans une solution de $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$, est d'abord négatif par rapport à *Cu* puis, après un certain temps d'immersion, devient positif par rapport à *Cu* ; la surface de *Fe* ne change pas tant que *Fe* est positif par rapport à *Cu* ; si on frotte la surface de *Fe* avec du sable siliceux mouillé, *Fe* redevient négatif par rapport à *Cu*, tous deux étant plongés dans une solution de $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$. Normalement, après une immersion suffisamment prolongée dans $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$, *Fe* redevient de lui-même négatif par rapport à *Cu* et *Cu* se dépose sur lui.

Dans une expérience que j'ai faite avec Fe plongé dans une solution de $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$, moyennement concentrée, j'ai constaté que Fe, après 3 heures d'immersion dans cette solution, était devenu positif par rapport à Cu : Fe n'était encore pas recouvert de Cu ; frotté avec du sable, Fe est redevenu négatif par rapport à Cu et, après 12 heures d'immersion, il était très fortement attaqué et recouvert d'une couche rouge de Cu très adhérente. Je me suis en outre assuré que tout Cu avait été déplacé. Ayant introduit 3 électrodes de Cu dans la solution, j'ai constaté que l'électrode A se laissait polariser.

4. — Le non-déplacement, par Pb, de Cu de SO^4Cu est généralement attribué, par tous les auteurs, à l'insolubilité du SO^4Pb ; or, Pb, plongé avec Cu dans une solution de SO^4Cu , est d'abord négatif par rapport à Cu, mais il ne tarde pas à présenter, avec Cu, une différence de potentiel nulle ; Pb peut même, pour certaines concentrations de la solution de SO^4Cu , devenir positif par rapport à Cu.

5. — On a constaté depuis longtemps que le déplacement, par Fe, de Ag de AzO^3Ag peut, pour certaines concentrations de la solution de AzO^3Ag , cesser bien avant que Ag soit entièrement déposé ; depuis Dumas, on admet, dans les traités de Chimie, que ce fait est dû à ce que le dépôt d'Ag est très compact et forme un étui autour de Fe qui se trouve ainsi préservé de l'action de la solution de AzO^3Ag . L'explication de cet arrêt dans le phénomène du déplacement me paraît, bien plutôt, rentrer dans le cadre de celles qui précèdent. Si l'on plonge, en effet, une lame d'Ag, à côté de la lame de Fe, dans la solution de AzO^3Ag , on constate que la différence de potentiel tombe très vite à zéro, pour certaines concentrations, et qu'elle peut même être de sens tel que Fe devienne positif par rapport à Ag.

6.— *Non-déplacement des métaux* (autres que Au et Pt) *par le nickel*. — L'explication de cette particularité qui m'a longtemps préoccupé me paraît résulter des expériences suivantes :

1. — Plongeons une lame de Ni et une lame de Cu dans une solution de Cl^2Cu : au bout de quelques secondes, Ni se montre positif par rapport à Cu ; même résultat avec des solutions de SO^4Cu , $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$, $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Cu}$.

2. — Si l'on plonge simultanément une lame de Co et une lame de Cu dans une solution de $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$, par exemple, on constate que Co est négatif par rapport à Cu : en même temps, on observe que Co se recouvre d'un dépôt rouge de Cu.

3. — Si l'on plonge simultanément une lame de Ni et une lame de Ag dans une solution neutre de AzO^3Ag , on observe que Ni est positif par rapport à Ag ; en même temps, on n'observe aucun dépôt sur Ag ; si maintenant on acidule la solution de AzO^3Ag avec AzO^3H , Ni devient négatif par rapport à Ag et, en même temps, Ni se recouvre d'un dépôt d'Ag.

DÉPLACEMENTS PROVOQUÉS PAR L'ADDITION D'UN ACIDE LIBRE.

1. — Si on acidule une solution d'acétate de Cu par l'acide acétique, Fe en déplace immédiatement Cu d'une manière continue et se montre constamment négatif par rapport à Cu.

2. — Plongeons une lame de Sn dans une solution saturée de Cl^2Pb : Sn est positif par rapport à Pb, aussi n'observe-t-on pas de déplacement de Pb : c'est au contraire Pb qui déplace Sn de Cl^2Sn ; ajoutons ClH à la solution de Cl^2Pb : nous précipiterons la majeure partie

de Cl^2Pb ; en même temps, Sn devient fortement négatif par rapport à Pb et il se forme un dépôt noir de Pb sur Sn. J'ai déjà fait remarquer que ce résultat est contraire aux prévisions que l'on est en droit de tirer des données de la Thermochimie.

3. — Mêmes résultats en plongeant une lame de Sn dans une solution de $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$ qu'on acidule avec AzO^3H .

4. — Une lame de Sn, plongée dans une solution d'acétate de Cu, n'en déplace pas Cu; si on ajoute de l'acide acétique, Sn déplace Cu.

CONCLUSIONS A TIRER DE TOUTES CES EXPÉRIENCES.

1. — Ni ne déplace pas Cu et d'autres métaux parce qu'il se polarise dans les solutions de leurs sels; ce fait surprend d'autant moins que Ni se polarise déjà dans les solutions de ses propres sels (Lippmann, loc. cit.).

2. — L'addition d'un acide libre, en même temps qu'elle peut amener un changement de polarité favorable, peut provoquer le déplacement de certains métaux (Cu déplacé de son acétate par Sn et Fe).

3. — L'addition d'un acide libre peut non seulement provoquer un déplacement qui n'aurait pas lieu sans cela, mais encore modifier le sens dans lequel se fait habituellement un déplacement. Exemple : déplacement de Pb par Sn sous l'influence de ClH libre, alors qu'en temps ordinaire Pb déplace Sn; ce fait singulier est, comme je le montrerai, en relation avec cet autre fait que l'ordre dans lequel se trouvent placés Pb et Sn, sur les 2 tableaux I et I bis que j'ai dressés, est interverti.

NON-DÉPLACEMENT PAR Fe DU Cu DE SON ACÉTATE.

Le fait que Fe ne déplace pas Cu de l'acétate de Cu alors qu'il le déplace de ses autres sels, constitue une

discontinuité dans l'histoire du déplacement, par Fe, du Cu de ses différents sels et c'est ce qui m'a conduit à en faire une étude spéciale. J'ai déjà fait remarquer que ce fait particulier est en relation avec une anomalie présentée par le couple obtenu en plongeant côte à côte une lame de Fe et une lame de Cu dans une solution d'acétate de Cu. Il est, en outre, vraisemblable d'admettre *à priori* que le fait que Fe ne déplace pas Cu de son acétate, alors qu'il le déplace de ses autres sels, est lié à quelque particularité d'ordre chimique : c'est cette particularité que j'ai recherchée.

En premier lieu, si on compare entre eux les 4 sels de Cu que j'ai examinés (chlorure, sulfate, azotate, acétate), on peut être tenté d'attacher une importance toute spéciale au fait que, parmi les 4 acides formant les sels considérés, l'acide acétique se sépare nettement des 3 autres par ce que l'on est convenu d'appeler *la force des acides*. Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique sont, en effet, ce que l'on appelle des *acides forts*, c'est-à-dire ayant un degré de dissociation du même ordre de grandeur que celui des sels neutres à ions monovalents qui sont les sels les plus fortement dissociés ; dans leurs solutions aqueuses de concentration moyenne ils sont, en effet, en majeure partie à l'état d'ions. L'acide acétique est, au contraire, un acide *moyennement fort*, sa dissociation ne dépassant pas 10 % dans les conditions ordinaires. Mais, si l'on remarque, d'autre part, que l'hydrate de Cu est ce que l'on appelle une *base faible*, la remarque précédente perd de son importance, puisque la différence que présente entre eux les acides considérés s'efface vis-à-vis de l'écart que présente l'acide acétique avec l'hydrate de Cu au point de vue de *la force*.

On peut d'ailleurs appuyer ces considérations relatives à *la force* par l'expérience. Soit un électrolyte bi-

naire C, dissociable en ions A et B, et soient a et b les concentrations (nombres de ions-gr. p. lit.) des 2 ions, c la concentration de la partie non dissociée ; on sait qu'on a : $ab = kc$ (1). Il résulte de la présence de l'ion H, dans la solution d'acétate de Cu, qu'il existe, à côté de l'anion $C^2H^3O^2$ du sel, une masse correspondante d'acide acétique non dissocié, conformément à l'équation (1). Pour une valeur donnée de a et de b, c'est-à-dire du produit ab, c aura une valeur d'autant plus grande que k sera plus petit ; or, pour l'acide acétique, k étant petit, c est mesurable et l'on peut reconnaître la présence de l'acide acétique non dissocié, dans la solution d'un acétate, à son odeur : telle est l'origine de l'odeur d'acide acétique que répand la solution d'un acétate.

D'autre part, la solution d'un sel à acide faible et base forte possède une réaction alcaline. En effet, nous venons de voir que, dans la dissolution d'un sel à acide faible, il se produit, aux dépens des ions H de l'eau, une certaine quantité d'acide non dissocié. Or, l'eau est un corps de composition constante, c'est-à-dire que c, nombre de moléc-gr de H^2O par litre, est une constante ; le produit kc, qui figure dans le deuxième membre de l'équation (1), étant constant, il doit en être de même du produit ab qui figure au 1^{er} membre ; or, si a, concentration des ions H dissociés, diminue, b, concentration des ions OH dissociés, doit nécessairement croître proportionnellement : donc les ions OH doivent être relativement nombreux, ce qui explique la réaction alcaline de la solution d'un sel à acide faible et à base forte, comme l'est par exemple la solution de l'acétate ou de l'hypochlorite de K.

On verrait, de même, que la solution d'un sel à acide fort et à base faible contient, au contraire, une grande proportion d'ions H dissociés, ce qui explique la réaction acide de ces dissolutions : tel est, par exemple, le cas de la solution des chlorures de Sn.

Or, si l'on prend la réaction d'une solution d'acétate de Cu, on trouve qu'elle est acide : on en conclut que l'odeur d'acide acétique que répand une solution d'acétate de Cu est due à la faiblesse de l'acide acétique et que la réaction acide de cette solution d'acétate est due à la faiblesse, *encore plus grande*, de l'hydrate de Cu.

Ne pouvant invoquer la faiblesse relative de l'acide acétique, pour essayer d'expliquer le non-déplacement par Fe de Cu de l'acétate de Cu, j'ai songé à rechercher si l'on ne pourrait pas relever quelque particularité dans le sel qui prendrait naissance si le déplacement de Cu par Fe avait lieu, avec l'acétate de Cu, comme il a lieu avec les autres sels de Cu.

Je rappelle que, si l'on ajoute à la solution d'acétate de Cu un excès d'acide acétique, ou d'un autre acide (sulfurique par exemple), Fe se recouvre immédiatement de Cu et le déplacement de Cu s'effectue régulièrement.

Arrivons à l'explication annoncée. Le seul sel que paraît former Fe avec l'ion $C^2H^3O^2$ est l'acétate ferrique, sel essentiellement *instable*, c'est-à-dire ayant une grande tendance à se séparer en acide acétique libre et hydrate ferrique, lequel possède, *au plus haut degré*, la faculté de former des solutions *colloïdales*. D'autre part, on sait que, si l'on ajoute à la solution d'un sel ferrique de l'acétate de Na, ou de l'ion $C^2H^3O^2$, sous n'importe quelle forme, la liqueur se colore en rouge foncé par suite de la présence de l'acétate ferrique non dissocié. Ces faits s'accordent d'ailleurs avec les mesures faites récemment par M. Pascal (*Thèse de doctorat*, Paris 1909, p. 95 et *travaux ultérieurs relatifs à l'influence de l'acide acétique*).

En raison de ces faits, il me semble qu'on peut admettre que les ions Fe, trivalents, envoyés par la lame de Fe, plongée dans une solution d'acétate de Cu, non acidulée artificiellement, donnent naissance à la for-

mation d'une couche d'*hydrate ferrique colloïdal*, à laquelle serait dû le changement de polarité de la lame de Fe plongée dans une solution d'acétate de Cu, changement que je crois être le premier à signaler.

En ajoutant à la solution d'acétate de Cu un grand excès d'ions acétiques, $C^2H^3O^2$, on augmente considérablement l'un des facteurs du produit ab qui figure dans le 1^{er} membre de l'équation (1) et l'autre facteur, celui relatif à l'ion Fe dissocié, lequel engendre l'hydrate ferrique, diminue proportionnellement ; autrement dit, par l'addition d'un grand excès d'ions acétiques à la solution d'acétate de Cu, on fait passer les ions Fe, émis par la lame de Fe, à l'état d'acétate ferrique non dissocié, au lieu de les laisser passer à l'état d'hydrate ferrique, comme ils le font tout naturellement en raison de la grande instabilité de l'acétate ferrique.

En acidulant la solution d'acétate de Cu par un acide autre que l'acide acétique, on rentre encore dans le cas précédent à cause du *déplacement* de l'acide acétique par cet acide.

Enfin je terminerai ce qui est relatif à Fe et à l'acétate de Cu en citant une dernière observation que j'ai faite. Si on laisse séjourner, pendant un certain temps, Fe dans de l'eau très faiblement acidulée par de l'acide acétique et qu'on le plonge ensuite, sans l'essuyer, dans une solution d'acétate de Cu, Fe se montre très fortement négatif par rapport à Cu et déplace très rapidement Cu de son acétate.

§ 3.

J'ai déjà fait remarquer que la marche que j'ai suivie pour prévoir les cas de déplacement ne nous apprend rien relativement à un certain nombre de cas où le déplacement a effectivement lieu. Je rappelle que ces derniers cas sont séparés, sur les 4 tableaux de résultats

que j'ai donnés, de ceux qui rentrent dans le cadre de ceux que l'on peut prévoir, par un double trait vertical.

Les déplacements auxquels je fais allusion ici ne pouvant être prévus, comme les autres, par la considération d'un couple réversible, je me suis proposé de considérer ici un de ces déplacements, afin de montrer à quel genre de considérations on peut alors avoir recours en pareil cas.

Je ferai d'abord remarquer que la Thermochimie n'est pas non plus en état de nous fournir quelque indication sur ces cas, puisque le sel AM, formé avec le métal déplaçant M et l'anion A du sel AM', n'existe pas.

Soit, par exemple, le déplacement par Sn de Ag de AzO^3Ag .

Expérience. — Dans un tube à essais, je verse, sur une hauteur de quelques centimètres, une solution de AzO^3Ag et, dans celle-ci, j'immerge complètement un barreau de Sn. Dès les premiers temps de l'immersion, il se forme une traînée blanche partant du barreau de Sn ; cette traînée se transforme ensuite en un dépôt blanc. Au bout de 24 heures, on filtre la solution qui a une couleur brun foncé : le liquide filtré est fortement coloré en brun. Dans ce liquide filtré, je plonge 3 électrodes de Ag, et envoyant une seconde durant, le courant d'un élément Daniell, je constate que l'électrode A ne se polarise pas : j'en conclus que le liquide ne contient plus d'Ag. Dans le même liquide, je plonge 3 électrodes de Sn et je constate que l'électrode A s'y laisse polariser : donc pas de Sn à l'état d'ions. Je fais une contre-expérience en ajoutant à la solution quelques gouttes de Cl^2Sn en solution chlorhydrique : je constate que l'électrode A ne se laisse plus polariser. Enfin le liquide brun peut contenir en dissolution des sels ammoniacaux.

Voici comment je propose de rendre compte de ce qui

se passe. Sn envoie, comme toujours, des ions Sn dans la solution de AzO^3Ag et se charge négativement. Des ions Sn se trouvent alors en présence d'ions OH provenant de la dissociation de l'eau de la solution. Or, comme le coefficient de dissociation de $Sn(OH)^2$ est extrêmement faible, il y aura une proportion relativement très grande de $Sn(OH)^2$ non dissocié ; autrement dit, Sn n'existera pas à l'état d'ions dans la liqueur. Soient en effet : a le nombre de Sn-gr. p. lit., b le nombre de OH-gr. p. lit., c le nombre de $Sn(OH)^2$ -gr. p. lit. On sait que l'on a : $ab = kc$. Pour une valeur donnée de a et de b, k étant très petit, c sera relativement très grand ; Sn passera donc en grande partie, et dès le début de la formation des ions Sn, à l'état de $Sn(OH)^2$ non dissocié : de là la formation de la trainée blanche observée dès le début de l'immersion du barreau de Sn. D'autre part, la concentration de l'eau étant constante, si le nombre des ions OH provenant de la dissociation de l'eau va en diminuant, autrement dit, si b va en diminuant, le produit ab, en raison de la constance de c, devant rester constant, le nombre des ions H ira en augmentant proportionnellement. Si, par exemple, le nombre des ions OH est devenu la $n^{ième}$ partie du nombre primitif, celui des ions H sera devenu n fois plus grand : la liqueur va donc s'enrichir en ions H qui vont s'y trouver à côté des ions Ag. Le courant allant de Sn à Ag, à l'intérieur de la solution, va bientôt transporter des ions H, en même temps que des ions Ag : ces ions H vont passer à l'état de matière en déchargeant les ions Ag et, réagissant, dans cet état, sur AzO^3H , ils vont donner naissance à AzH^4 qui va coexister avec AzO^3 et AzO^2 , d'où la possibilité de constater, dans la liqueur, la présence de l'azotate ou de l'azotite d' AzH^4 dans la solution.

Si cette explication est exacte, on voit que le phénomène du déplacement est, encore ici, lié à l'existence

d'un couple, mais celui-ci ne sera plus un couple réversible. De ces considérations on tire les 2 conclusions suivantes :

1° On ne peut pas toujours prévoir la possibilité du phénomène du déplacement par la considération d'un couple réversible.

2° Le métal M ne se retrouve pas nécessairement à l'état d'ions dans la solution du sel AM', lors du déplacement du métal M' par le métal M.

Enfin j'ajouterai que ne pouvant, dans les cas du genre de celui que je viens d'examiner, rattacher l'existence du phénomène du déplacement à celle d'un couple réversible, il ne reste plus, comme ressource ultime, pour exprimer les conditions de l'existence du phénomène du déplacement, qu'à recourir à la formule moderne qui régit la possibilité des réactions en général, à savoir que le phénomène du déplacement ne peut se produire que si l'ensemble des réactions auxquelles il donne lieu tend à faire diminuer l'énergie libre du système formé par le métal M et la solution du sel AM'.

Remarque. — Toutefois, si la méthode électrométrique, telle que je l'ai pratiquée (c'est-à-dire l'examen des tableaux I-IV) ne permet pas de faire prévoir le phénomène du déplacement (comme dans le cas de Sn plongé dans AzO^*Ag), il est toujours possible, en modifiant légèrement la méthode, de lui faire dire si le déplacement est possible ou ne l'est pas.

Veut-on savoir, par exemple, si le métal M peut déplacer le métal M' de la solution de son sel AM' ? On immergera simultanément les 2 métaux M et M' dans cette solution et on observera si M est, ou n'est pas, négatif par rapport à M'. La méthode électrométrique est donc, dans tous les cas, d'un grand secours.

CHAPITRE III

Faits se rattachant au caractère électrolytique du phénomène du déplacement.

L'étude que je viens de faire a montré qu'il est possible de rendre compte de certaines particularités présentées par le phénomène du déplacement réciproque des métaux en les rapprochant de certaines anomalies présentées par le phénomène d'électrolyse auquel le phénomène du déplacement est intimement lié ; je vais faire voir qu'il est possible d'aller encore plus loin dans cette voie.

§ 1.

Une des conséquences de la théorie donnée du phénomène du déplacement comporte l'indifférence de ce phénomène vis-à-vis du dissolvant employé pour le sel AM' , à condition toutefois que ce dissolvant permette au sel AM' de se dissocier. A ce sujet, j'ai entrepris les expériences suivantes.

1. Solution de $ClAg$ ammoniacal. — J'ai fait voir que cette solution possède des ions Ag décelables par l'électromètre. Aussi comprenons-nous que Zn , Al , entre autres métaux, déplacent rapidement Ag de cette solution ; Al donne un dépôt spongieux gris cendré ; Zn donne un dépôt gris noir.

2. — Solution de PbO^2HK . — J'ai fait voir également que cette solution contient des ions Pb décelables par l'électromètre ; or Sn , qui est déplacé par Pb de Cl^2Sn , déplace, au contraire, Pb du sel dont il est question : il se recouvre d'un abondant dépôt gris souris ;

Zn y donne naissance à un abondant dépôt spongieux gris noir ; Al donne un dépôt d'aspect identique. Ces déplacements paraissent liés à la possibilité, pour les 3 métaux considérés, Zn, Al et Sn, de former des sels de K en jouant le rôle de métalloïdes ; à l'appui de cette assertion, je citerai le fait que Cd, qui ne possède pas cette propriété, ne déplace pas Pb d'une solution de PbO^2HK .

3. Solution de AzO^3Ag dans la glycérine. — J'ai montré qu'en ayant recours à la méthode, que j'ai appelée *méthode d'observation à double contact*, on peut encore déceler, dans cette solution, la présence des ions Ag. Or Zn, plongé dans cette solution, en déplace immédiatement Ag ; la glycérine, en outre, brunit immédiatement. D'autre part, le faible pouvoir dissociant de la glycérine vient ici s'affirmer par un caractère très net : au bout de quelques heures, le dépôt d'Ag se fait sous forme de cristaux. C'est là une conséquence de la petitesse de la densité du courant qui produit le dépôt d'Ag. En effet, la densité de courant étant proportionnelle à I et, d'autre part, I étant égale à $\frac{E}{R}$, on peut attribuer la faiblesse de la densité de courant soit à la petitesse de E, soit à la grandeur de R. Or Al nous a offert, comme je l'ai fait voir, des exemples curieux de dépôts cristallisés ; en raison de la polarisation de Al, on est conduit à admettre que la forme cristalline, observée dans le cas de Al, est due à la faible valeur de E, Al descendant en se polarisant ; mais, dans le cas du Zn, Zn et Ag se trouvant aux 2 extrémités des tableaux I-IV, on en est réduit, pour expliquer la formation de dépôts métalliques cristallisés, à invoquer la grandeur de R, conséquence du faible pouvoir dissociant de la glycérine.

4. Solution de $(\text{AzO}^3)^2\text{Cd}$ dans la glycérine. — J'ai vérifié que le déplacement, par Zn, de Cd de $(\text{AzO}^3)^2\text{Cd}$

n'a pas plus lieu en solution glycérique qu'en solution aqueuse.

§ 2.

On sait, depuis longtemps, que le déplacement, par le métal M, des dernières traces du métal M' de la solution du sel AM' est souvent impossible à obtenir sans addition d'acide libre. Je vais essayer de rendre compte de ce fait. Le courant qui engendre le déplacement est, d'après ce que j'ai dit, fourni par des éléments de pile réversible dont la F. E. est donnée par la formule :

$$E = \frac{k}{n} \text{Log} \frac{P}{C} - \frac{k}{n'} \text{Log} \frac{P'}{C'}.$$

où P et C sont la pression de dissolution et la concentration du métal M, P' et C' les mêmes éléments pour le métal M'. Or, quand le métal M' est sur le point d'être déposé complètement, C est grand et, au contraire, C' est faible : $\frac{P}{C}$ est donc petit et $\frac{P'}{C'}$ grand : la F. E. du couple qui engendre le déplacement diminue donc de plus en plus ; en ajoutant un acide à la solution du sel AM', on ajoute aux ions M' des ions H susceptibles d'ailleurs d'être transportés par le courant au même titre que les ions M', ce qui revient à dire qu'on augmente C', c'est-à-dire diminue $\frac{P'}{C'}$: E se trouve donc augmenté.

On se rend d'ailleurs facilement compte que cette addition peut être souvent inutile et cela grâce au phénomène d'électrolyse lui-même. Supposons, en effet, qu'il s'agisse du déplacement de Cu par Zn dans SO_4Cu ; l'anode Zn se comporte en quelque sorte comme une électrode soluble, à cela près qu'elle n'est pas de même nature que le métal du sel électrolysé (ici SO_4Cu) ; à chaque anion SO_4 transporté sur l'anode, il y a théoriquement un ion Zn mis en liberté ; mais on conçoit que, pour certaines densités de courant, des anions SO_4 réa-

gissent sur H^2O de la dissolution et donnent lieu à la formation de SO^4H^2 .

§ 4. — FORMATION D'ALLIAGES.

Soit un métal M qui déplace le métal M' du sel AM' en solution : il n'est pas rare que le métal M' se trouve allié au métal M qui s'est déposé en même temps que lui.

Quoique tour à tour admise et contestée, cette formation d'alliages est généralement admise aujourd'hui et peut s'expliquer aisément.

Expérience. — J'ai préparé 10 solutions de SO^4Cu aux titres de 1/10, 2/10, 3/10, 4/10... 10/10 moléc.-gr. par litre ; j'ai plongé une lame de Zn successivement dans chacune de ces solutions et j'ai constaté que le dépôt fourni par la solution à 1/10 est *noir sépia* et que, progressivement, ce dépôt devient d'un beau rouge avec la solution à 10/10 ; le dépôt fourni par les solutions à 4/10 et 5/10 possède une couleur intermédiaire rouge ocreux. Voici comment je m'explique ces résultats. On sait que, si l'on soumet à l'électrolyse un mélange de SO^4Cu et de SO^4Zn , on n'obtient un dépôt de Cu brillant à la catode que tant que la densité du courant est faible ; d'autre part, avec une solution riche en SO^4Zn et pauvre en SO^4Cu , on peut, avec une densité convenable, obtenir un dépôt formé presque exclusivement de Zn ; enfin, la densité de courant, pour laquelle se produit ce phénomène, est d'autant plus faible que la dissolution est plus étendue et plus pauvre en SO^4Cu (Bouty, *Journal de Physique*, 2^e série, tome 1, p. 346).

Or, étant donné la faible teneur en Cu d'une solution de SO^4Cu à 1/10 par exemple, soumise à l'action de Zn, la proportion de SO^4Cu qui vient se mélanger au SO^4Zn par diffusion reste toujours très faible : on se trouve donc dans le cas de l'électrolyse d'une solution riche en

SO^4Zn et pauvre en SO^4Cu : le dépôt est alors très riche en Zn.

HISTORIQUE DE LA QUESTION.

C'est Planché qui paraît avoir mentionné le premier la formation d'alliages dans le phénomène du déplacement (*Annales de Chimie*, t. 45, p. 91). — Brugnatelli revient sur le même fait 14 ans après (*Journal de Pharmacie*, t. 3, p. 425). Gay-Lussac (*Annales de Chimie*, t. 78, p. 91) précise les conditions dans lesquelles Ag déplacé de AzO^3Ag par Cu se trouve mélangé à ce dernier métal et fait remarquer que, pendant les premiers instants, Ag déposé est exempt de Cu : ce n'est qu'à mesure que Cu entre en dissolution qu'on le trouve mêlé à Ag déposé.

Gay-Lussac se rend d'ailleurs très bien compte du mécanisme de la production des alliages. Supposons en effet que le métal M déplace le métal M' du sel AM' ; dès les premiers instants du déplacement, les ions M et M' servent au transport du courant et il se dépose, en réalité, un mélange des métaux M et M'. Mais, en présence du sel AM' , le métal M rentre en dissolution et une masse équivalente du métal M' se dépose : telle est la réaction invoquée universellement pour expliquer comment il se fait que, dans l'électrolyse d'une solution contenant un mélange des 2 sels AM et AM' , il ne se dépose, pendant les premiers instants, que le métal M', si le métal M est susceptible de déplacer M'. C'est à cette explication que déjà Gay-Lussac se reporte pour expliquer pourquoi, dans le déplacement, par Cu, de Ag de AzO^3Ag , on ne voit apparaître Cu qu'à la fin.

Odling reprend l'idée de la formation d'alliages dans le phénomène du déplacement (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3^e série, t. 31, p. 470, 1857). Mylius et Fromm font connaître la composition d'un grand nombre

d'alliages (*Berliner Berichte*, 27, I, p. - 630, 1894). A. Villiers et Fr. Borg font allusion au rôle de ces alliages dans l'emploi du phénomène du déplacement en analyse quantitative (*C. R. de l'Acad. d. Sc.*, t. 116, N° 26, 1896).

§ 5.

Dans tous les cas de l'immersion d'un fragment de Zn dans une solution de SO^4Cu , même lorsque le dépôt est d'un beau rouge, la première couche déposée est noire. Cependant, avec des solutions d'une certaine concentration, le Cu déposé est exempt de Zn ; *je me propose de rendre compte de la couleur noire de la première couche déposée*. On sait (Bouty, loc. cit.) que, dans l'électrolyse d'un mélange de SO^4Cu et de SO^4Zn , si on augmente peu à peu la densité du courant, au dépôt métallique brillant succède un dépôt boueux rouge ou noir contenant du CuO . Or, au début, la couche de Cu déposé est loin d'être continue ; les courants qui prennent naissance circulent entre des électrodes dont l'une, la cathode, est constituée par une parcelle de Cu : la densité de courant est donc, en raison de la petitesse de la surface de la cathode, incomparablement plus grande, à ce moment, que lorsque la cathode est constituée par une couche continue de Cu recouvrant le Zn ; en conséquence, il doit se former du CuO auquel la première couche doit sa couleur noire.

§ 6.

Le déplacement du métal d'un azotate présente une particularité qui s'explique encore très aisément en se basant sur ce que le déplacement est corrélatif d'une électrolyse. Il n'est pas rare, en effet, qu'il se forme, au sein de la solution d'un azotate, pendant le déplacement de son métal, de l'azotate et de l'azotite d'ammonium.

Or on sait que, dans l'électrolyse d'un azotate, l'anion AzO^2 donne naissance à un mélange de AzO et d' O ; d'autre part, AzO^3H qui existe dans la solution, par suite du phénomène d'hydrolyse, donne, par l'électrolyse, H qui se porte sur la cathode ; cet H_2 réagit sur AzO^3H et donne lieu à la production de AzH^3 ; d'autre part, AzO^2 (provenant de AzO^3), en réagissant sur AzH^3 et sur l'eau de la dissolution, donne naissance à un mélange d'azotate et d'azotite d'ammonium. On verra des exemples de la formation de ces sels ammoniacaux dans Senderens (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, 15, 1896).

§ 7. — LOI PONDÉRALE DU DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE.

Cette loi, appelée *loi de Richter*, reléguée jusqu'à présent exclusivement dans les traités de Chimie va encore me fournir l'occasion de faire ressortir, une fois de plus, le lien étroit qui unit le phénomène du déplacement à celui de l'électrolyse.

Qu'est-ce en effet que la loi de Richter, sinon la loi de Faraday relative aux masses des corps déposés par l'électrolyse ?

En considérant les choses de ce point de vue, on se trouve en face d'un fait très curieux de l'histoire de la science, fait que je crois être le premier à signaler.

En effet, les premières recherches faites sur les masses des métaux déplacés remontent à Bergman (1735-1784) ; Richter qui fit les mêmes recherches publia le résultat de ses expériences de 1796 à 1798. Or, le phénomène de l'électrolyse n'a été découvert qu'avec la pile, c'est-à-dire vers 1800 et la loi relative aux masses des corps déposés par électrolyse seulement en 1833. On a donc, en réalité, en énonçant la loi dite de Richter, donné la loi fondamentale relative à l'électrolyse, avant d'avoir découvert le phénomène qu'elle régit ; en outre, cette loi

a été découverte à nouveau une quarantaine d'années plus tard. Néanmoins, encore aujourd'hui, les 2 lois sont enseignées l'une dans les traités de physique, l'autre dans les traités de chimie, sans que, à ma connaissance, aucun auteur ait jamais fait allusion à l'identité de ces 2 lois.

Etant donné les nombreux phénomènes secondaires qui rendent très difficile la vérification expérimentale de la loi des masses énoncée par Faraday et la font regarder comme une loi limite, il ne faut plus s'étonner, étant donné l'identité de cette loi et de celle de Richter, que la vérification de cette dernière ait donné tant de mal aux chimistes qui s'en sont occupé. La loi de Richter ne se vérifie presque jamais (Bergman, *De diversa phlogisti quantitate in metallis*, 3^e vol. ; Lavoisier, *Œuvres*, t. 2 : *Mémoire sur la précipitation des substances métalliques* ; Senderens, loc. cit.).

REMARQUES RELATIVES AUX ÉCARTS ENTRE LES
DONNÉES DE LA LOI DE RICHTER ET CELLES DE
L'EXPÉRIENCE.

1. — Il est un cas où la loi de Richter se vérifie très exactement : c'est le cas du déplacement, par Zn, de Pb de son acétate ; ce fait a été signalé par Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de physique*, t. 7, 1818) et vérifié récemment par Senderens (loc. cit.). Cette vérification de la loi de Richter a eu pour conséquence fâcheuse d'amener Gay-Lussac à abandonner sa première idée relative à la possibilité de la formation d'alliages lors du déplacement d'un métal par un autre.

2. — Les écarts que l'on constate entre les données de la loi de Richter et ceux de l'expérience ont toujours lieu dans le même sens : toujours la masse du métal M qui déplace le métal M' du sel AM' est supérieure à celle que fait prévoir la loi de Richter. Je vais montrer que ce fait est encore une conséquence du phénomène de l'élec-

trolyse. En effet, la solution du sel AM' contient toujours, dissocié en ions, l'acide du sel ; au début, cet acide est constitué par des anions du sel AM' associés à des ions H provenant de la dissociation de l'eau employée comme dissolvant ; dans la suite, la proportion de l'acide peut augmenter, pour certaines densités de courant, par suite de la réaction des ions SO_4 , entraînés sur l'anode M, sur l'eau employée comme dissolvant. Ce acide fournit, par l'électrolyse, des cations H qui se déposent sur M' ; or ce dépôt de cations H entraîne une perte d'ions M, sans qu'il y ait dépôt d'une masse équivalente du métal M' .

Ainsi donc, en résumé, la loi de Richter, d'une part, le sens des écarts que comporte sa vérification expérimentale, d'autre part, sont encore des conséquences immédiates du phénomène d'électrolyse auquel est intimement lié le phénomène du déplacement réciproque des métaux.

§ 8.

Je veux essayer, pour terminer ce chapitre, de rendre compte d'un fait signalé par MM. Villiers et Borg (loc. cit.). Lorsqu'on déplace un métal M' d'un sel AM' , par un métal M, la masse du métal M, déposé en même temps que le métal M' , varie dans de grandes proportions avec le degré de pureté du métal M. C'est ainsi que Pt déplacé par des masses égales de divers échantillons de Zn, dans des volumes égaux d'une même solution de Cl^4Pt , a été déposé avec des surcharges de 0.92, 10.39 et 19.12 %. Le 1^{er} échantillon de Zn avait été obtenu par l'électrolyse, le 2^e était un Zn distillé et le 3^e du Zn du commerce contenant 1.1 % d'impuretés. Ces résultats me paraissent susceptibles d'être expliqués ainsi. Les impuretés sont disséminées dans la masse du métal M et ont des dimensions très faibles : elles

peuvent constituer, avec des fragments du métal M de mêmes dimensions, des couples locaux fournissant des courants d'une densité incomparablement plus grande que celle du courant fourni par le système constitué par le métal M et la couche du métal M' qui est déposé sur lui ; or, pour ces densités de courant, le métal M, déposé avec le métal M', ne repasse pas intégralement en dissolution comme je l'ai dit au § 5 et ce métal M forme un dépôt concurremment avec le métal M'.



CHAPITRE IV

Considérations relatives à la première phase du phénomène du déplacement.

J'ai admis, conformément aux idées accréditées aujourd'hui, que le métal M envoie, en premier lieu, des ions dans la solution et se charge négativement ; dans cet état, il attire alors les ions M' de la solution : ceux-ci se précipitent sur M et déchargent ce métal en passant à l'état de matière.

Les choses pourraient-elles se passer autrement ? C'est ce qui me paraît résulter des expériences de M. Destrem (*C. R. de l'Acad. d. Sc.*, t. 106, p. 489), lesquelles, à ma connaissance, n'ont encore reçu aucune interprétation.

Ces expériences ont porté sur le déplacement, par Zn, du Cu de solutions de cuprosulfate d'ammonium, d'acétate de Cu, de formiate et de picrate de Cu.

Deux faits sont à noter : 1° L'immersion produit, au début, une augmentation de la masse de la lame de Zn immergée ; or, un déplacement pur et simple de Cu par Zn devrait amener, au contraire, une diminution de la masse du Zn. — 2° Le dépôt, rouge avec le cuprosulfate, jaune couleur de laiton avec les 3 autres sels, est très adhérent, alors qu'avec les sels de Cu à acides forts, le dépôt est pulvérulent, partant peu adhérent, et de couleur marron ou noirâtre. Ces 2 faits ne se produisent que si la liqueur soumise à l'essai est parfaitement neutre.

Ces résultats me paraissent susceptibles d'être interprétés ainsi. Les ions d'une solution de cupro-sulfate d'ammonium possèdent une pression osmotique relati-

vement grande ; d'autre part, la condition neutre de la solution doit entraîner une diminution considérable de la pression de dissolution du Zn ; on peut donc très bien avoir :

pression osmotique $>$ pression de dissolution.

Dans ces conditions, ce seraient les ions Cu qui se déposeraient en premier lieu sur Zn ; les ions Zn ne se formeraient qu'en second lieu en prenant la charge positive abandonnée par les ions Cu, puis, le couple Zn | Cu étant constitué, il se produirait une diminution constante de la masse de Zn, comme l'exige la loi de Richter et comme le prouvent les mesures de M. Destrem. Dans le cas des 3 solutions à acide faible considérées, la dissociation des sels est faible, comme c'est toujours le cas pour les sels à acide faible, mais la pression osmotique peut encore être suffisamment grande pour être supérieure à la pression de dissolution du Zn, vraisemblablement très faible, car la pression osmotique dépend non pas seulement du nombre des molécules dissociées, comme c'est le cas pour la conductibilité, mais du nombre total des éléments, ions et molécules non dissociés, présents dans la solution.

L'adhérence du dépôt produit serait, à mon avis, également due à la valeur relativement grande de la pression osmotique. Il me semble, en effet, que la cause de cette adhérence peut être rapprochée de celle qui produisait l'adhérence dans les procédés anciennement employés pour déposer une couche d'un métal sur un autre métal. C'est ainsi que Becquerel (loc. cit.) a obtenu, par simple immersion, sur Cu, Fe, etc., des dépôts adhérents d'un grand nombre de métaux en se servant du chlorure double alcalin du métal à déposer et en opérant à des températures variant de 60° à 100°. Ces solutions possédaient une grande pression osmotique, encore augmentée par l'élévation de température : on

sait en effet que la conductibilité, et par suite le degré de dissociation, augmente avec la température et il me paraît vraisemblable d'attribuer à cette pression l'adhérence des dépôts obtenus.

INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DE LA SURFACE DU
MÉTAL DÉPLAÇANT.

J'ai déplacé des métaux par Al employé sous forme de traits sur le verre. Ayant tracé des traits parallèles sur une plaque de verre, j'ai découpé ensuite, au diamant, dans cette plaque, des bandes rectangulaires telles que le trait d'Al soit parallèle à leur grande dimension et sensiblement à égale distance des grands côtés ; j'ai découpé ensuite ces bandes rectangulaires perpendiculairement au trait : j'obtins de la sorte de petits fragments de verre d'environ 4 cm. de long sur 1 cm. de large et portant un gros trait d'Al parallèle à leur grande dimension et situé sensiblement à égale distance des 2 grands côtés. J'ai immergé ces fragments de verre dans la solution saline contenue dans un tube à essais. Grâce à l'éclat métallique extrêmement remarquable des traits d'Al et au grossissement que procure le tube, les plus petits changements qui se produisent dans la surface de l'Al peuvent être facilement perçus. L'observation de ces traits m'a fourni 2 résultats : 1° la surface de Al se recouvre de bulles gazeuses extrêmement fines ; 2° la surface de l'Al perd généralement son éclat métallique. Dans ces conditions, j'ai observé les résultats suivants avec les chlorures des métaux suivants : Pb : le trait a pris une couleur gris cendré ; Sn : id. ; Bi et Sb ont donné immédiatement naissance, en raison du caractère fortement acide de la solution, à un dépôt noir dont quelques parcelles se détachent pour aller flotter à la surface ; Cu : le trait a pris une couleur grise ; Hg : le trait a pris une couleur gris cendré ; Ag (ammoniacal) :

le trait a pris une couleur gris-jaune-brun ; Pt : le trait a pris une couleur noir faible. C'est sans contredit Au qui m'a fourni l'observation la plus intéressante. Tout d'abord Al noircit puis, au bout d'un temps variable avec le degré de concentration de la solution aurique, le trait d'Al, vu sur un fond noir, possède une couleur jaune rouille ; vu par transparence, Al avait une couleur gris faible. La couleur jaune rouille de Al est due à un dépôt *non adhérent* qui se détache très facilement par le frottement avec le doigt. Cette observation est en corrélation avec celle que j'ai faite, savoir que Al déplace de l'or colloïdal d'une solution de Cl^3Au .

J'ai dit précédemment que Fe, immergé dans une solution d'acétate de Cu, était primitivement négatif par rapport à Cu, vis-à-vis de la solution d'acétate de Cu. Je fus très surpris de constater qu'une plaque de Fe qui a reçu le poli optique ne se polarise pas et déplace Cu de son acétate. Pour mettre ce fait en évidence, je recouvris une plaque de Fe, destinée à la mesure de l'incidence principale par la méthode de Jamin, d'un vernis obtenu en dissolvant du bitume de Judée dans de l'essence de térébenthine sur toutes les faces autres que l'unique face polie ; cette plaque ayant été soumise pendant 1 heure 1/2 à l'action d'une solution d'acétate de Cu à 1/10 moléc. gr. p. lit., dans laquelle elle avait été immergée, resta constamment négative par rapport à une lame de Cu plongée dans la solution, en même temps que la plaque de Fe ; en même temps, la surface polie du Fe s'était recouverte, par places, d'un dépôt rouge-grenat à l'air. On peut donc conclure de cette observation qu'une plaque de Fe poli ne se comporte pas, dans une solution d'acétate de Cu, comme une lame de Fe non poli : elle ne se polarise pas et se recouvre d'un dépôt de Cu ; même résultat avec une solution d'acétate de Cu à 1/50 moléc.-gr. p. lit.

J'ai soumis également le Fe poli à l'action d'une solution de SO^4Cu et j'ai observé, dans l'attaque de ce Fe, les 2 particularités suivantes : 1° Le dépôt ne se produit que 5 à 10 minutes après le contact avec la solution de SO^4Cu , alors qu'avec le Fe ordinaire le dépôt a lieu instantanément. 2° Le dépôt est très adhérent : ici encore, l'adhérence me paraît due à la grandeur de la différence :

pression osmotique — pression de dissolution

la pression de dissolution du Fe poli étant vraisemblablement beaucoup plus faible que celle du Fe non poli.

SUR LE RÔLE D'UN EXCÈS D'ACIDE LIBRE POUR PROVOQUER LE PHÉNOMÈNE DU DÉPLACEMENT.

1. — J'ai montré que le phénomène du déplacement peut, dans certains cas, être *provoqué* par l'addition d'un acide libre : ce fait me paraît de nature à appuyer les considérations formulées, tout au début de ce travail, sur le mécanisme même de ce phénomène. En effet, l'acide peut, comme on dit en langage ordinaire, attaquer le métal M, plongé dans la solution du sel AM' , avec ou sans dégagement d'H : ceci revient à dire que le métal M envoie des ions M dans la solution et se charge, en conséquence, négativement. Le métal M, ainsi chargé négativement, attirera alors soit les ions H, provenant de la dissociation de l'eau, soit les ions M' : le choix portera sur les ions M' , à l'exclusion des ions H, si les tensions de polarisation de ces 2 métaux sont suffisamment éloignées l'une de l'autre. C'est sans doute pour cette raison que Ni ne déplace pas de métal avant Ag de la solution de leur azotate en présence d'un excès de AzO^3H libre. A l'appui de cette façon d'envisager les choses, je rappelle que Ni, de positif qu'il est dans une

solution neutre de AzO^3Ag , devient négatif, par rapport à Cu , lorsqu'il est plongé dans une solution de AzO^3Ag acidulée par AzO^3H . On voit donc que le rôle de l'acide libre est de forcer, en quelque sorte, le métal M à émettre des ions, ce qui a comme conséquence de lui faire prendre une charge électrique négative : il se trouve ainsi amené à jouer le rôle de cathode, exactement comme si on le reliait à l'un des pôles d'un électromoteur extérieur à la solution du sel AM' .

2. — Je vais revenir ici sur un autre rôle que peut jouer un acide libre, savoir un changement dans le sens du phénomène du déplacement. En voici 2 exemples que je crois être le premier à signaler : 1° Pb déplace Sn de Cl^2Sn , tandis que Sn déplace Pb d'une solution de Cl^2Pb fortement acidulée par ClH ; 2° Hg déplace Ag de SO^4Ag , tandis que Ag déplace Hg d'une solution de SO^4Hg fortement acidulée par SO^4H^2 .

J'ai déjà fait remarquer que le premier exemple est en contradiction avec les données de la Thermochimie (voir page 41) ; le deuxième exemple ne l'est pas moins. En effet, d'après Berthelot (loc cit.) on a : chal^r de formation de SO^4Ag^2 diss. = 162,6 Cal-kg-deg. ; chal^r de formation de SO^4Hg = 165,1 Cal-kg-deg. ; chal^r de dissolution de SO^4Hg dans 4 SO^4H^2 (1 moléc. = 4 lit.) = + 4,9 Cal-kg-deg. ; d'après ces données, Hg devrait donc déplacer Ag de SO^4Ag^2 .

Je me propose de faire voir ici comment ces faits peuvent être expliqués en s'appuyant, d'une part, sur la loi d'action de masse et, d'autre part, sur les résultats consignés sur les tableaux I-IV et I-IV bis. Soit un sel AM dissous dans l'eau et très peu dissocié ; si :

a = nombre de ions A — gr. p. lit.
 b = — M — gr. —
 c = — moléc. AM — gr. —

on sait que l'on a : $ab = kc$. Ajoutons maintenant, en grand excès, à cette solution l'acide AH du sel AM, cet acide étant un acide *fort*, c'est-à-dire fortement dissocié : l'équilibre ne pourra plus exister, pour le sel AM ; en effet, le nombre a des ions A va augmenter considérablement dans la solution du sel AM ; pour que l'équilibre existe de nouveau, il faudra que b, qui était déjà petit, diminue, en même temps que c augmentera : en d'autres termes, le nombre des molécules non dissociées du sel AM ira en augmentant aux dépens des ions M, de sorte que le cation qui existera, à peu près exclusivement, dans la solution du sel AM, sera, non pas M, mais H : on se trouvera donc sensiblement dans le cas d'une solution de l'acide AH^a. Dans les 2 cas que j'ai signalés on se trouve donc sensiblement dans le même cas que si l'on plongeait Sn dans ClH et Ag dans SO⁴H² : or, si l'on se reporte aux tableaux I-II et I-II bis, on voit que Pb et Sn, d'une part, Hg et Ag, d'autre part, *se trouvent placés dans un ordre inverse* sur les 2 systèmes de tableaux ; on s'explique donc que le sens du déplacement, lequel déplacement est lié intimement avec l'existence d'un couple, puisse changer avec le sens de la polarité de ce couple.

Avant de quitter définitivement l'étude que je viens de faire du phénomène du déplacement, je crois utile de donner le résumé suivant.

1. — Les tableaux I-IV que j'ai dressés en partant de l'hypothèse que le phénomène du déplacement est, avant tout, un phénomène de nature électrolytique se sont toujours trouvés d'accord avec les faits. Le tableau dressé en se basant sur les lois de la thermochimie s'est, au contraire, trouvé en contradiction avec l'expérience (déplacement par Pb de Sn de Cl²Sn). Cette contradiction résulte d'une confusion de la notion d'énergie libre avec celle d'énergie totale d'une réaction.

2. — Les tableaux I-IV font voir qu'à priori le phénomène du déplacement peut ne pas être indépendant de la nature de l'anion du sel (place de Al variable avec la nature de l'anion avec lequel il est associé), alors que la Thermochemie, sous la forme de la loi des constantes thermiques, conduit à admettre que le phénomène du déplacement est absolument indépendant de la nature de l'anion, conséquence en désaccord avec l'expérience (Ag déplace Hg de son chlorure et devrait par suite le déplacer de ses autres genres de sels; or c'est Hg qui déplace Ag de son sulfate par exemple).

3. — La présence d'un acide libre en excès peut faire changer le sens du déplacement : la considération des tableaux I-IV bis, combinée à la loi d'action de masse, permet d'interpréter facilement ce phénomène ; la thermochemie conduit, au contraire, à des conclusions en désaccord formel avec l'expérience.

4. — Dans le cas où le phénomène du déplacement présente une discontinuité (Fe et acétate de Cu), la thermochemie ne nous apprend rien : l'observation électrométrique, soit seule, soit associée à la loi d'action de masse, nous rend compte de l'anomalie observée.

5. — Enfin, pas plus la méthode électrométrique que la considération des données thermochemiques ne permettent de faire prévoir le déplacement dans un certain nombre de cas (Sn et sulfates, azotates et acétates); cependant l'observation électrométrique permet encore de reconnaître les cas où le déplacement est possible.



CHAPITRE V

Déplacement par 2 métaux en contact.

Dans le phénomène du déplacement, tel qu'il a été décrit jusqu'ici, un métal M, plongé dans la solution du sel AM' d'un autre métal M' , se recouvrait du métal M' ; après le dépôt de la première couche du métal M' , le métal M' joue le rôle de cathode et le dépôt subséquent du métal M' se fait, en réalité, sur une lame du métal M' fournie en somme par la solution du sel AM' .

Au lieu de demander à la solution du sel AM' le soin de constituer une cathode, on peut se donner, *dès le début*, une cathode faite d'un métal M'' et c'est en cela que consiste le déplacement du métal M' d'un sel AM' par 2 métaux M et M'' . On peut se rendre compte du phénomène de la façon suivante. Le métal M envoie des ions dans la solution et se charge électriquement négativement en même temps que le métal M'' qui le touche : le métal M'' attire les ions M' qui se déchargent en se déposant sur M'' et neutralisent en même temps ce métal.

Comme on le voit, le métal M est supposé avoir une pression de dissolution plus grande que celle du métal M'' , sinon ce serait le métal M'' qui enverrait des ions à la place du métal M. Comme l'ordre dans lequel les métaux sont rangés sur les tableaux I-IV est précisément celui dans lequel décroissent les pressions de dissolution, nous devons en conclure que le métal M devra, en général, se trouver en tête de ces tableaux, tandis que le métal M'' se trouvera, au contraire, à la base de ces mêmes tableaux.

Il résulte de ce qui précède que l'emploi de 2 métaux

permet de déposer un métal M' sur un métal M" sur lequel le dépôt n'aurait jamais pu se faire directement.

On voit en outre que le déplacement par 2 métaux en contact constitue un moyen terme entre le déplacement par un métal unique et le dépôt d'un métal par 2 métaux différents placés chacun dans une solution saline différente, comme l'a réalisé récemment M. Hollard pour séparer Zn de Ni (Hollard et Bertiaux, *Analyse des métaux par électrolyse*, p. 23 — 1906).

HISTORIQUE.

Vers 1802, Wollaston observa que si l'on plonge, dans une solution cuivrique, une lame de Fe et une lame d'Ag, cette dernière se recouvre d'une couche de Cu, dès que les 2 métaux sont mis en contact, alors que Ag reste intact lorsqu'il est plongé seul dans la solution cuivrique (*Ann. de chimie et de physique*, t. 16 — 1821).

Plus tard, De la Rive fit voir qu'une lame de Zn pur ou amalgamé est attaquée par l'eau acidulée par SO^4H^2 quand on la touche avec un fil de Pt.

Levol étudie le phénomène en 1837 (*Annales de chimie et de physique*, t. 65).

Becquerel indique le contact d'un second métal, le plus souvent Zn, comme le moyen d'obtenir certains dépôts métalliques sur d'autres métaux. (Becquerel, loc. cit.).

Barra^l indique le moyen de dorer par immersion certains métaux en les touchant, dans le bain de dorure, avec un métal approprié (*Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. 18 — 1846).

Le déplacement par 2 métaux en contact peut se présenter sous des aspects très différents et offre, à ce point de vue encore, des différences profondes avec le déplacement par un seul métal : aussi m'a-t-il paru

nécessaire de donner, en premier lieu, une classification des différentes formes qu'il peut revêtir.

1. — Le métal M est différent du métal M' du sel AM' : c'est ce que j'ai supposé implicitement jusqu'ici.

2. — Le métal M peut être identique avec le métal M' du sel AM' : dans ce cas, on plonge donc un métal M' dans la solution du sel AM'. Ce cas peut, à son tour, se subdiviser en 2 autres :

A. — Le métal M'' peut être différent du métal M : c'est le cas des expériences de Raoult.

B. — Le métal M'' peut être identique au métal M : dans ce cas, les 3 métaux, M, M', M'', du cas général, sont identiques, mais alors la solution du sel AM' ne peut plus être homogène ; on doit faire usage de 2 solutions de concentration différente : c'est le cas des expériences de Bucholz.

EXPÉRIENCES DE RAOULT.

Les couples Zn | Cu et Zn | Au, plongés dans des solutions de Cl^2Zn et de SO^4Zn , en déplacent Zn qui se dépose sur Cu et Au. Par couple Zn | Cu, par exemple, on entend simplement l'ensemble des 2 métaux mis en contact.

De même, les couples Cd | Cu, Cd | Au, plongés dans des solutions de Cl^2Cd et de SO^4Cd , en déplacent Cd qui se dépose sur Cu et Au.

Enfin les couples Sn | Cu et Sn | Au se comportent d'une façon analogue vis-à-vis d'une solution de Cl^2Sn (C. R., t. 76, p. 156, 1873).

EXPÉRIENCES DE BUCHOLZ.

Si l'on plonge une lame de Sn dans un système formé d'une couche de Cl^2Sn , dissous dans ClH , surmontée d'une couche d'eau, il se forme un dépôt de Sn sur la

portion de la lame qui plonge dans l'eau. Le même phénomène s'observe, dans des conditions analogues, avec Cd plongé dans une solution de Cl^2Cd (*Annales de chimie*, t. 65 et 66, 1808 et *Annales de chimie et de physique*, 7^e série, t. 1, 1894). Je résumerai ce qui précède par le tableau suivant :

Déplacement par 2 métaux en contact.	}	Le métal M est différent de M'.	}	Le métal M'' est différent de M ou de M' (Raoult).
		Le métal M est identique à M'.		Le métal M'' est identique à M ou M'' (Bucholz).

Si j'ai abordé l'étude du déplacement par 2 métaux en contact, c'était surtout dans le but de parler d'un phénomène dont l'interprétation me paraît très insuffisante : je veux parler de la *réduction du ClAg par Zn en présence de l'eau acidulée* (par ClH par exemple). On a attribué jusqu'à présent le déplacement de Ag, dans ces conditions, à *H dit naissant*. Je me propose de mettre en lumière les rôles joués par H et par Zn dans ce phénomène, car on est en droit de se poser la question suivante que j'ai bien souvent posée sans succès :

Ag est-il réduit par H ou par Zn ? C'est donc cette question que je me propose de chercher à résoudre.

1. — Zn envoie des ions dans le liquide acidulé en même temps qu'il s'électrise négativement : H de ClH dissocié (je suppose que ClAg est en suspension dans de l'eau acidulée par ClH) passe de l'état d'ions à l'état de matière en enlevant à Ag de ClAg leur charge négative, ce qui amène Ag de l'état de matière (où il possède 2 charges égales et de signes contraires) à l'état d'ions Ag ; Cl qui se trouvait primitivement associé, à l'état d'ions, à H, également à l'état d'ions, se trouve actuellement à l'état d'ions avec Zn à l'état d'ions.

2. — Les ions Ag passent à l'état de matière en se précipitant sur Zn (lame de Zn) et le ramènent à l'état neutre, exactement comme dans le cas ordinaire du déplacement d'un métal M' par un métal M.

3. — Zn envoie de nouveau des ions ; Cl qui était combiné avec Ag dans ClAg, à l'état de matière, cède sa charge positive à Zn et le neutralise : il passe alors de l'état de matière à l'état d'ions Cl qui forment, à leur tour, avec Zn, à l'état d'ions, du Cl²Zn, dissocié ou non.

En définitive, 1 molécule de ClH et 1 molécule de ClAg ont disparu, en même temps qu'une molécule de Cl²Zn a pris naissance.

Il est facile de vérifier que la réaction est fortement exothermique, comme l'exige la théorie actuelle de H dit naissant (H + Calories) :

Chaleur de formation de ClH diss.	=	39,4	Cal-kg-deg.
—		ClAg sol.	= 29 —
—		Cl ² Zn diss.	= 118 —
Chaleur dégagée	= 118 — (39,4 + 29)	=	98,2 —

Cette chaleur est employée pour effectuer la dissociation de la molécule de ClAg solide.

Voici, au contraire, le calcul que l'on trouve dans les traités de chimie. On a :

	Zn + 2ClAg = Cl ² Zn + Ag ² .
Chaleur de formation de Cl ² Zn diss.	= 112,8 Cal.
—	2ClAg sol. = 58,4 Cal.
Dégagement de chaleur pour Ag ² déposé	= 54,4 Cal.

Comme on le voit par ce qui précède, H a concouru à la formation des ions Ag : tel est le rôle particulier que me paraît jouer, dans cette réaction, H dit naissant dont la nature a toujours été très obscure.

D'autre part, Zn, a été, comme toujours, le véritable

réducteur : il a attiré les ions Ag fournis par ClAg amené, grâce à H, à offrir à Zn des ions Ag, au même titre qu'un sel de Ag en dissolution.

La nécessité de la présence de H, dans ce cas de déplacement de Ag par Zn, est donc intimement liée au caractère d'insolubilité de ClAg et on comprend alors qu'elle n'ait aucune raison d'être dans le cas d'un sel d'argent soluble.

Il est facile d'appuyer cette manière d'envisager les choses sur des faits expérimentaux.

1. — L'H naissant, tel qu'il est considéré par les chimistes, est de l'H dont les effets particuliers sont dus à de l'énergie calorifique qui l'accompagne : par exemple, H qui se produit au sein d'une solution étendue de ClH ou de SO^+H^2 , dans laquelle on plonge une lame de Zn. C'est ainsi que H^2 qui se dégage par l'action de SO^+H^2 étendu sur Zn est accompagné de 38 Cal-kg-deg ; de même, H^2 qui se dégage par l'action de l'amalgame de Na sur H^2O est accompagné de 112 Cal. De plus, toujours d'après les chimistes, les effets produits par H naissant sont d'autant plus marqués que le nombre des calories qui accompagnent H est plus grand. Si cette conception de H naissant est exacte, il en résulte immédiatement que H naissant, engendré par l'action de l'eau sur l'amalgame de Na, doit être beaucoup plus apte à réduire ClAg (si tant est que ce sel est réduit par H naissant) que ne l'est H naissant produit par la réaction de SO^+H^2 étendu sur Zn.

Expérience. — Du ClAg, en suspension dans de l'eau acidulée par SO^+H^2 , a été traité par de l'amalgame de Na ; l'expérience, qui a duré 40 minutes, a été faite dans l'obscurité : ClAg est resté parfaitement blanc. Cette expérience a été faite par D. Tommasi et décrite dans le journal « L'Electrochimie » de Minet (N^o 11, novembre 1897).

La conclusion à tirer de cette expérience c'est que H naissant, tel qu'il est défini actuellement par les chimistes, est inapte à réduire ClAg et que Zn joue, dans cette réduction, un rôle particulier ; en effet, la réduction de Ag n'a lieu que si ClAg est en contact direct avec Zn.

2. — D'autre part, l'hypothèse de la formation d'un chlorhydrate de chlorure d'Ag qui serait réduit par Zn, comme un sel d'Ag soluble, hypothèse faite par Ditte (*Leçons sur les métaux*, p. 242), ne me paraît pas plus exacte ; en effet, s'il en était ainsi, Ag serait à l'état d'ions dans le système constitué par ClAg en suspension dans ClH ; or j'ai vérifié, en plongeant 3 électrodes d'Ag, fixées au dispositif décrit précédemment et destiné à la recherche des ions dans une solution métallique, que Ag se laisse polariser dans du ClH étendu, dans lequel on a mis du ClAg récemment précipité, même lorsqu'on a essayé de faire réagir ClH sur ClAg avec le concours de la chaleur. Si on introduit quelques petits fragments de Zn dans le liquide dont on vient de parler, on ne constate pas davantage la présence d'ions libres. Ag dans la liqueur, bien que le déplacement de Ag ait lieu ; ceci ne doit pas nous étonner puisque la réduction du ClAg n'a lieu qu'au contact du Zn et que les ions Ag ne se forment que dans le voisinage immédiat du Zn, et à l'intérieur de la masse de ClAg, où ils sont d'ailleurs attirés immédiatement par Zn, ce qui les empêche de se répandre librement dans le liquide.

Remarque. — Le dégagement de bulles d'H au sein du liquide peut amener une perturbation qui rend très délicat l'examen électrométrique dont je viens de parler ; si les bulles d'H viennent en effet se dégager dans le voisinage d'une électrode en relation avec l'électro-

mètre capillaire (c'est-à-dire une des 2 électrodes en relation avec les bornes marquées + ou — de l'électromètre), celui-ci accuse une forte différence de potentiel (voir page 84); il faut donc faire l'examen électrométrique de la liqueur acide avec beaucoup de prudence.

3. — La véritable démonstration expérimentale de la théorie que j'ai donnée de la réduction, par Zn de ClAg à l'état d'Ag réside dans le fait suivant : *le courant électrique peut décomposer ClAg en suspension dans l'eau acidulée*. Ce fait, quelque énigmatique qu'il ait paru, notamment à D. Tommasi (loc. cit.), s'explique pourtant très facilement, si on admet la théorie que j'ai donnée de la réduction de ClAg par Zn et vient en outre l'appuyer très fortement. En effet, les ions H provenant de la solution acidulée, dans laquelle ClAg est en suspension servent de véhicule au courant et sont attirés par la cathode qui remplace, ici, la lame de Zn chargée négativement, par suite de l'émission d'ions Zn, dans le cas de la réduction de ClAg par Zn; ces ions H font, dans le cas où l'on fait passer un courant, comme dans le cas de la réduction de ClAg par Zn, passer Ag de ClAg à l'état d'ions qui sont immédiatement attirés par la cathode, sur laquelle ils se déposent; quant à Cl de ClAg, il perd sa charge positive et passe à l'état d'ions Cl qui remontent le courant.

Dans la théorie que j'ai donnée de la réduction de ClAg, Zn joue 2 rôles : 1° il s'électrise négativement et, dans cet état, attire les ions Ag engendrés par le concours de H; 2° il envoie des ions Zn qui permettent à Cl de ClAg d'exister à l'état d'ions au sein de la solution. Dans le cas de la réduction de ClAg par un courant, la cathode joue tout naturellement le premier rôle; quant au 2° rôle joué par Zn, il devient inutile grâce au concours de l'anode.

Ainsi donc, en résumé, bien que la réduction par Zn de ClAg , au sein d'une solution acidulée, paraisse, à priori, assimilable au phénomène du déplacement par le concours de 2 métaux, le mécanisme de ce déplacement est d'une nature très différente de celui par lequel le métal M' de la solution d'un sel AM' est déplacé par le concours de 2 métaux M et M' et cela *en raison même de l'état solide du sel d'Ag soumis à la réduction*.

Tout autre me paraît l'explication à donner d'un autre cas de déplacement fort utilisé en chimie analytique pour la *recherche qualitative de Sb*.

Si l'on verse quelques gouttes d'une dissolution antimoneuse, contenant un peu de ClH libre, dans une capsule de Pt, et si l'on met dans le liquide un fragment de Zn, il se dépose Sb : les parties de la capsule de Pt, en contact avec le liquide, se colorent, par suite de cette réduction, en brun ou en noir ; la coloration de Pt ne se produit pas avec Sn dans ces conditions. Je rapproche du fait expérimental qui vient d'être décrit celui-ci : H, au contact de Pt, déplace Sb de ses sels et ne déplace pas Sn (B. Neumann, *Inaugural-Dissertation*, p. 8, Leipzig, 1894). Comme dans l'expérience, telle qu'on la pratique dans la recherche qualitative de Sb, Pt se recouvre d'un dépôt d'H (comme la lame de Cu d'un élément Volta formé avec Zn et Cu plongés dans l'eau acidulée), il paraît vraisemblable d'attribuer le dépôt de Sb à un déplacement de ce métal par Pt hydrogéné. Le dépôt d'H sur Sb aurait pour effet de relever la tension de polarisation de Pt et de la faire se ranger entre celle de Sn et celle de Sb.

Dans son traité d'analyse qualitative, Frésenius fait remarquer que, dans la recherche de Sb en présence de Sn, Zn doit être exempt surtout de Pb : c'est qu'en effet Pb déplace Sn de son chlorure et le dépôt de Sn pourrait être confondu avec celui de Sb.

DIGRESSION SUR LES EXPÉRIENCES DE RAOULT.

Soit le cas du déplacement du Zn d'une dissolution de SO^4Zn par un couple $\text{Zn} \mid \text{Cu}$. On peut, il me semble, rapprocher ce phénomène du déplacement, par Zn, de Cu d'une solution de SO^4Cu . En effet, on sait que, dans ce dernier cas, il se dépose d'abord Cu seul et qu'à la fin il se dépose, à la fois, Cu et Zn. Conformément à ce qui a déjà été dit, on est conduit à admettre que, dans l'électrolyse d'un mélange de SO^4Cu et de SO^4Zn , il se dépose simultanément, et dès le début de l'électrolyse, du Cu et du Zn, quoique cependant le dépôt ne soit formé que de Cu : en effet, la conductibilité est augmentée par le fait de la présence du SO^4Zn . Si l'on n'observe que du Cu dans le dépôt, c'est que le Zn primitivement déposé repasse en dissolution ; ce Zn forme en effet, avec Cu, déposé en même temps que lui, des couples locaux dont l'effet est de déposer du Cu, également emprunté à la solution, sur le Cu déjà déposé ; il en résulte que le dépôt de Cu a, à un moment donné, une double origine : une partie de ce Cu s'est déposée comme conséquence du passage, à l'état d'ions, d'une certaine masse de Zn empruntée directement à la lame de Zn plongée dans la solution de SO^4Cu ; une autre partie de ce Cu s'est déposée comme conséquence du passage, à l'état d'ions, d'une certaine masse de Zn qui a déjà existé à l'état d'ions une première fois dans la solution de SO^4Cu ; il me paraît naturel d'admettre que ce dernier Zn, en raison même de ce qu'il a perdu tout récemment sa qualité d'ions, a des aptitudes spéciales et notamment une tendance plus marquée à repasser par cet état d'ions que le Zn qui constitue la lame, lequel n'a pas encore subi de changement de cette nature. Ceci revient, en d'autres termes, à admettre que le Zn ainsi déposé a une plus grande pression de

dissolution que le Zn d'où il provient. Mais comme, d'autre part, ce Zn, déposé en même temps que Cu, peut se trouver, en partie, englobé à l'intérieur de ce dernier, on s'explique aussi que, malgré sa grande pression de dissolution, il puisse demeurer à l'état d'alliage de Cu et de Zn : ne pouvant en effet exercer sa pression de dissolution, Zn, déposé récemment à l'état de matière, peut former de véritables combinaisons avec un métal comme Cu, déposé récemment aussi comme lui.

Toutefois, avant la constitution définitive de ces alliages, on voit que des couples Zn | Cu ont pu fonctionner dans des solutions de plus en plus pauvres en SO^4Cu et conséquemment de plus en plus riches en SO^4Zn . Le déplacement de Zn de SO^4Zn par un couple Zn | Cu peut donc être considéré comme la phase ultime du déplacement, par Zn, de Cu de SO^4Cu . Supposons, en effet, que Cu d'une solution de SO^4Cu puisse être déplacé en entier par une lame de Zn plongée dans cette solution et que le déplacement soit effectué : quand les choses en seront arrivées là, nous nous trouverons en présence d'un couple Zn | Cu plongé dans une solution de SO^4Zn . La seule différence que présentera ce cas avec celui des expériences de Raoult réside dans ce que Cu de ce couple a été extrait, à l'état d'ions, d'une solution de SO^4Cu et en ce qu'une partie du Zn a passé de l'état de matière à l'état d'ions et a été ensuite ramené de cet état à celui de matière, Cu pouvant d'ailleurs avoir contracté une combinaison avec Zn.

Il reste maintenant à examiner le fonctionnement d'un couple Zn | Cu plongé dans une solution de SO^4Zn . Une lame de Zn plongée dans une solution saturée de SO^4Zn a une pression de dissolution qui a atteint, il est vrai, sa valeur minima, mais cette valeur minima n'est pas nécessairement nulle. Il ne faut pas perdre de vue, en effet, qu'une solution saturée de SO^4Zn

contient : 1^o des ions SO^4 accouplés avec des ions Zn, en même temps qu'une masse déterminée de SO^4Zn non dissocié ; 2^o des ions SO^4 accouplés avec des ions H^2 , en même temps qu'une masse déterminée de SO^4H^2 non dissocié ; 3^o enfin des ions Zn accouplés avec des ions OH, en même temps qu'une masse déterminée de $\text{Zn}(\text{OH})^2$ non dissocié.

Or la présence de SO^4H^2 dissocié, dans une solution saturée de SO^4Zn , ne permet guère de supposer nulle la pression de dissolution de Zn qu'on y plonge. Toutefois lorsqu'on plonge seule une lame de Zn dans une solution saturée de SO^4Zn , aucun changement ne se produit et il me semble qu'on peut comparer le cas où l'on plonge une lame de Zn dans une solution saturée de SO^4Zn avec celui où l'on plonge une lame d'un métal dans l'eau pure. Dans ce dernier cas, en effet, le métal tend bien à se dissoudre (ce qui revient à admettre que sa pression de dissolution n'est pas nulle, même lorsqu'il est plongé dans l'eau pure) et envoie bien des ions, mais le métal se charge alors électriquement négativement : les ions qu'il a émis ne vont donc pas se répandre dans toute la masse du liquide (eau), mais se trouvent attirés au voisinage immédiat de la surface du métal et y exercent bientôt une contre-pression égale à la pression de dissolution du métal, de sorte que le phénomène de dissolution s'arrête bientôt. De même, dans le cas d'une lame de Zn plongée dans une solution saturée de SO^4Zn , la lame de Zn émet bien des ions et se charge négativement encore, mais le champ électrique ainsi créé, s'ajoutant à la pression osmotique des ions Zn de la solution de SO^4Zn , forme bientôt une contre-pression égale à la pression de dissolution du Zn, et tout phénomène cesse.

Tout autrement se passent les choses si Zn est accouplé, dans la solution saturée de SO^4Zn , avec un

métal dont la pression de dissolution est plus faible que la sienne, Cu ou Au, par exemple, comme dans les expériences de Raoult. Dans ce cas, Zn envoie encore des ions et Cu se charge négativement par son contact avec Zn : sous l'action de la contre-pression, des ions Zn se déposent sur Cu, dont la tension de polarisation est la plus faible, et le neutralisent au point de vue électrique ; le phénomène dure jusqu'à ce que la surface du Cu ait acquis les propriétés de la surface du Zn d'une lame de Zn, c'est-à-dire ait acquis une pression de dissolution égale à celle de Zn. On voit donc qu'en définitive des ions Zn se forment du côté de la lame de Zn et disparaissent du côté de la lame de Cu et qu'en somme le travail chimique est nul. Aussi s'explique-t-on que Raoult fasse remarquer, au sujet du couple $\text{Cd} \mid \text{Au}$, plongé dans une solution de SO_4Cd , qu'il n'y a aucun avantage à aciduler la solution et que le dépôt de Cd se fait même lorsqu'on emploie un sel tout à fait neutre et qu'il ne se dégage point d'H.

A l'appui de l'interprétation que je viens de donner des expériences de Raoult, je ferai remarquer que les 3 métaux reconnus aptes à réduire leurs propres sels, lorsqu'ils forment l'élément le plus oxydable d'un couple, savoir Zn, Cd et Sn, se trouvent placés au sommet de l'échelle des pressions de dissolution et qu'en outre les métaux auxquels ils sont accouplés, Cu et Au, se trouvent, au contraire, placés à la base de la même échelle.

D'autre part, on se rend facilement compte du fait que le déplacement du métal des azotates ne puisse avoir lieu dans les mêmes conditions, étant donné le fait que l'anion AzO_3 se décompose en AzO_2 et O qui peut oxyder le métal plongé dans le sel et l'empêcher ainsi d'envoyer ses ions librement.

Quant aux autres métaux, tels que Co, Fe, leur tension de dissolution est sans doute trop faible, et par

suite trop voisine de celle de Cu et Au. D'autre part, Pb ne pourrait guère être déplacé que de son chlorure ; or il n'est pas attaqué par ClH, ce qui revient à dire que sa pression de dissolution est nulle, et, de plus, la faible solubilité de son chlorure rend très faible la pression osmotique des ions Pb d'une telle solution. Quant à Ni, on sait qu'il se polarise dans ses propres sels (Lippmann, loc. cit.) et qu'il *descend*, comme je l'ai déjà dit, dans le voisinage de Cu, au point de vue polarité.

Remarques. — Ni Zn, ni Cu ne déplacent Zn d'une solution de SO_4Zn ; or les expériences de Raoult nous montrent que le système formé par ces 2 métaux mis en contact déplace Zn de cette solution ; les expériences de Raoult nous montrent donc que si 2 métaux M et M', pris isolément, sont incapables de déplacer le métal M d'un sel AM, l'ensemble de ces 2 métaux, mis en contact, peut, dans certains cas, produire le déplacement du métal M du sel AM. On peut, au point de vue de cette conclusion, rapprocher l'expérience de De la Rive (voir p. 120) de celles de Raoult.

2. — Les expériences de Raoult légitiment l'emploi que j'ai fait du déplacement par 2 métaux en contact pour mettre en évidence le déplacement par un métal unique dans les cas douteux : on voit en effet que, dans bien des cas, l'action d'un liquide sur un métal ne peut être mise en évidence que par l'adjonction d'un second métal au premier.



CHAPITRE VI

Vitesse de déplacement.

Définition. — J'ai appelé ainsi la masse du métal M' déplacé au bout d'une seconde par une surface de 1 cm² du métal déplaçant M.

1^{ère} SÉRIE D'ESSAIS.

J'ai donné à la surface du métal M une orientation verticale. Un parallépipède de Zn dont chaque base est un carré de 1 cm. de côté et dont l'épaisseur était, au début, de 6 mm. était enchâssé dans une plaque d'ébonite de 1 cm. d'épaisseur, 2 cm. 5 de longueur et 1 cm. 9 de largeur, dans laquelle avait été pratiqué, de part en part, un trou carré de 1 cm. de côté ; l'une des bases du morceau de Zn faisait saillie, toujours de la même quantité (1/2 mm.), sur l'une des faces de la plaque d'ébonite. J'arrivais à ce résultat en appuyant l'un des becs d'un pied à coulisse bien propre (lavé à l'alcool et essuyé) sur la face antérieure du morceau de Zn et l'autre bec sur la face postérieure de la plaque d'ébonite ; en pressant doucement sur le bec mobile du pied à coulisse, je faisais pénétrer progressivement le morceau de Zn dans la cavité destinée à le recevoir et je m'arrêtai quand le pied à coulisse indiquait une épaisseur de 10 mm. 5 ; la partie libre du trou pratiqué dans la plaque d'ébonite était bouchée avec un morceau de liège enduit d'un vernis ; la petite portion de la surface latérale du morceau de Zn qui faisait saillie en avant de la plaque d'ébonite était également recouverte d'un vernis : dans ces conditions, il n'y avait qu'une des bases du morceau de Zn, c'est-à-dire juste une surface

de Zn de 1 cm², qui pouvait recevoir l'action de la solution. Cette surface était décapée, avant la mise en place du morceau de Zn, avec du papier de verre N^o 00. Sur la plaque d'ébonite était fixée, à l'aide d'un pas de vis, une tige cylindrique, également en ébonite, destinée, d'une part, à servir de support à la plaque d'ébonite, et, d'autre part, à exercer une légère pression sur le morceau de Zn, afin de bien le maintenir en place : l'ensemble de la plaque et de la tige d'ébonite formait ainsi une petite presse, comme on en voit chez les menuisiers. L'extrémité libre de la tige cylindrique qui portait la plaque d'ébonite était fixée à l'une des extrémités d'une petite traverse disposée horizontalement ; à l'autre extrémité de cette traverse se trouvait pratiqué un trou à l'intérieur duquel se trouvait fixé, à l'aide d'un bouchon de liège, un thermomètre ; cette traverse était soutenue, en son milieu, par une tige verticale à laquelle je donnais un mouvement de rotation, autour de son axe, à l'aide d'un fort tourne-broche. La plaque de Zn faisait en moyenne 40 tours par minute. Le vase de verre mince contenant la solution de SO⁴Cu était fixé au centre d'une cuve cubique en bois verni dans laquelle circulait de l'eau, comme dans un réfrigérant d'alambic. Je n'ai opéré, avec ce dispositif, que sur des solutions de SO⁴Cu dont la concentration variait de 1/10 à 10/10 moléc.-gr. par litre. La rotation s'effectuait dans un sens tel que la surface du Zn s'éloignait de la solution saline à l'action de laquelle elle était soumise, au lieu de la refouler. J'opérais sur 25 cm³ de solution et l'expérience durait 1.000 secondes, c'est-à-dire 16 min. 40 secondes. Je dosais, par la méthode électrolytique, le Cu contenu dans 20 cm³ de la solution avant et après l'expérience : la différence des masses de Cu déposé sur la cathode représentait les 4/5 de la masse du Cu déplacé pendant 1.000 secondes par 1 cm² de Zn dans les conditions

indiquées. Je me suis servi, pour faire mes dosages électrolytiques, d'un appareil de Riche appartenant à l'Université de Dijon. Les 20 cm³ de la solution cuivrique étaient acidulés avec 3 cm³ de SO⁴H² à 66° B et amenés à occuper un volume d'environ 80 cm³, avec de l'eau distillée : dans ces conditions, la solution électrolysée se trouvait contenir environ 8 % de SO⁴H², proportion recommandée (Riban, *Traité d'analyse chim. quant. par électrolyse*, p. 145, 1899). La cathode avait une masse initiale de 13 gr. 2 ; le Cu qui s'y déposait était enlevé par une immersion dans AzO³H pur. Le creuset catodique était fermé avec un verre de montre coupé en deux ; deux encoches laissaient passer l'anse qui soutenait le creuset.

RÉSULTATS

TITRE en dixièmes de moléc.-gr. de la solution de SO ⁴ Cu (p. lit.)	TEMPÉRATURE de la solution de SO ⁴ Cu	MASSE DE CU DÉPLACÉ
2	8°	3 mg 8
	7° 5	3,8
4	7°	12,3
	6° 5	12,3
6	6° 7	15,1
	6° 5	16,2
10	6° 7	19,9
	7°	16,5
	8°	15,5
	6° 7	18
	8°	20,9
	7° 5	19,3
	7°	16,3
	7° 7	15,5

Les nombreux essais électrolytiques que j'ai eu à exécuter m'ont amené à modifier, sur quelques points, le mode opératoire généralement employé. Ces modifications ont porté : 1° sur le moyen de pratiquer le

lavage de la cathode sans interrompre le courant (*Journal de chimie et de pharmacie* 1^{er} octobre 1902); 2^o sur la façon de reconnaître le terme de l'électrolyse (*Journal de chimie et de pharmacie*, 15 octobre 1902).

Ces nombres représentent les $\frac{4}{5}$ de la masse du Cu qui a disparu de la solution. On voit que, tant que l'on n'emploie pas des solutions ayant une concentration supérieure à $\frac{4}{10}$ moléc.-gr. p. lit., c'est-à-dire tant que le dépôt de Cu n'est pas franchement rouge (voir page 104), il y a une certaine concordance dans les résultats; mais, dès que l'on dépasse cette concentration, on obtient des résultats discordants. J'ai fait beaucoup d'autres essais que ceux dont les résultats sont mentionnés sur le tableau donné ci-dessus avant d'arriver à la conclusion que je viens de formuler.

CAUSES PROBABLES DE CES DIVERGENCES.

En examinant la plaque de Zn, après l'attaque par la solution de SO^4Cu , j'ai observé des points de corrosion disposés d'une façon invariable. Qu'on se figure une toile carrée, tendue par ses 4 arêtes sur un châssis carré, à l'instar des toiles tendues employées comme écran pour faire des projections : sous l'action de son propre poids, cette toile formera des plis dont la forme est bien connue ; or, le mode de distribution des points de corrosion que présente la lame de Zn, lorsqu'on en a séparé le dépôt cuivrique, rappelle absolument ces plis : il est donc naturel d'attribuer à la pesanteur les divergences signalées plus haut.

Ayant essayé de disposer horizontalement la face du morceau de Zn, sur laquelle on faisait agir la solution cuivrique, je trouvai des résultats plus discordants encore ; or, il est à remarquer que, dans ces dernières expériences, la portion de la solution cuivrique, dont le Cu a été déplacé, restant adhérente à la plaque de Zn et

à la plaque d'ébonite qui la supporte est, en raison même de la disposition horizontale de celles-ci, beaucoup plus considérable que dans mes premières expériences : il pourrait alors en résulter que Zn, malgré le mouvement de rotation qu'il possède, reste en contact avec une couche de liquide qui n'effectue que de rares échanges avec la solution cuivrique au sein de laquelle elle se meut ; or, dans le cas du mode opératoire qui vient d'être écrit, cette couche de liquide ne fait pas partie du liquide soumis à l'analyse électrolytique (*Congrès de l'A. F. A. S. Montauban, 1902*).

2^e SÉRIE D'ESSAIS.

En raison des considérations qui précèdent, je me suis proposé, dans cette nouvelle série de recherches, de supprimer les perturbations produites : 1^o par la pesanteur, 2^o par le mouvement du métal M à l'intérieur de la solution du sel AM'.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL DESTINÉ À CES ESSAIS.

Une petite cuvette en ébonite, peu profonde, pouvant recevoir au moins 5 cm³ de la solution saline a son fond percé d'un trou carré de 1 cm. de côté, dans lequel on place le morceau de Zn qui servait dans les essais précédents.

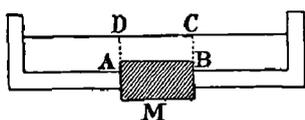


FIG. 8

Les dimensions de cette cuvette sont : rayon intérieur = 2 cm. ; profondeur = 6 mm.

La portion de la surface latérale du morceau de Zn, qui fait saillie, en avant de la face inférieure de la cuvette et vers l'intérieur de celle-ci, est recouverte d'un vernis déposé avec un pinceau très fin. La couche de vernis joue ici un double rôle. En premier lieu, elle a pour effet de soustraire, à l'action de la solution saline contenue dans

la cuvette, la portion de la surface latérale du morceau de Zn qui fait saillie au-dessus du fond de la cuvette ; en second lieu, elle a pour effet de rendre la cuvette étanche. Le déplacement s'effectuait pendant un temps qui variait de 30 secondes à 50 minutes, selon les cas. La cuvette porte latéralement un petit robinet en ébonite (non figuré) qui permet l'écoulement de la solution saline et son remplacement par de l'eau lorsque l'on veut faire cesser le déplacement. La plaque de métal est tarée avant l'expérience ; on détermine ensuite la perte de masse subie pendant l'expérience. Dans ce but, on la frotte, après l'expérience, avec un tampon de coton imbibé d'alcool à 96°, afin d'enlever le vernis et le métal déposé, puis on la sèche, dans une étuve à air, à une température de 40° environ.

CHOIX DU VERNIS.

Le choix du vernis a une importance considérable. Si le vernis est trop liquide, de l'alcool s'en sépare, monte par capillarité le long de la surface latérale du métal et vient s'étaler sur la surface du métal qui est destinée à être mise en contact avec la solution du sel AM' ; si le vernis est trop épais, on risque de laisser à nu quelques parties de la surface latérale du métal, laquelle doit être préservée de l'attaque par la solution déposée dans la cuvette. Voici sous quel état j'ai été amené à employer le vernis qui m'a servi. Dans de l'alcool à 96° environ, je mets un grand excès de cire à cacheter ; au bout de quelques jours, la cire en excès forme, au fond du flacon, un dépôt épais ; on décante et c'est le dépôt semi-fluide qui est employé. Ce dépôt est conservé dans un flacon fermé qu'on laisse ouvert aussi peu longtemps que possible, lorsqu'on fait usage de son contenu. Au bout de quelque temps, il faut remettre quelques gouttes

d'alcool sur le vernis et agiter : il ne faut jamais employer ce vernis lorsqu'il est recouvert d'une couche d'alcool.

MODE OPÉRATOIRE.

Le métal ayant été décapé et taré est introduit dans la cavité que porte le fond de la cuvette en ébonite et enfoncé progressivement avec une petite tige en ébonite bien propre, jusqu'à ce que la portion du métal, qui fait saillie à l'intérieur de la cuvette, n'ait plus que 1 mm. d'épaisseur, ce que l'on apprécie à l'œil. On dépose alors le vernis, opération assez délicate qui, si elle est mal exécutée, oblige à un nouveau lavage à l'alcool, un nouveau décapage et un nouveau tarage. La cuvette en ébonite est alors disposée sur le goulot, rodé à l'émeri, d'un flacon à large ouverture ; le rodage est fait, non pas à l'intérieur du goulot, mais sur le plan qui limite supérieurement le goulot, lequel plan est normal à l'axe du goulot : de cette façon, la cuvette se trouve posée sur une surface plane discontinue, ce qui assure son équilibre. Un verre à expériences est disposé à proximité du robinet que porte la cuvette. On dispose, au-dessus de la cuvette, un flacon portant inférieurement un robinet et contenant de l'eau distillée ; l'extrémité du robinet qui amenait l'eau était placée, au moment convenable, juste au-dessus du centre de la plaque de métal. La solution saline soumise à l'expérience était placée dans un verre et, dans cette solution, plongeait un thermomètre destiné à donner la température de cette solution. On prélève 5 cm³ de cette solution à l'aide d'une pipette graduée et on dispose l'extrémité inférieure de cette pipette à 2 cm. environ au-dessus de la plaque de métal, en face de son centre. Au moment où on laisse tomber la solution, on met en marche un chronomètre. C'est seulement à ce moment qu'on amène l'orifice du robinet que porte le flacon contenant l'eau de lavage au-dessus de la plaque

de métal, en tournant convenablement le flacon. Deux secondes avant le terme fixé pour l'expérience, on tourne le robinet de la cuvette en ébônite et on fait tomber sur la plaque de métal un jet d'eau normal à cette plaque, grâce à la disposition de l'ajutage par lequel se termine le robinet. Pendant moins de 2 secondes, la solution saline s'est donc écoulée et l'attaque du métal a encore eu lieu ; la plaque de métal, avec un peu d'habitude, se trouve ainsi recevoir un jet abondant d'eau juste au moment choisi pour le terme de l'expérience. On se hâte alors de frotter la plaque avec un tampon de coton imprégné abondamment d'alcool à 96°, en même temps qu'on la sépare de la cuvette ; on achève l'expérience en lavant la plaque de métal avec un autre tampon, en séchant cette plaque à l'étuve et en la reportant sur la balance pour déterminer la diminution de masse subie. Avec une certaine pratique, je suis arrivé, par cette méthode, à des résultats très concordants. Au début de ces recherches, j'obtenais des nombres approchés à 1/10 près ; mais, lorsque j'ai acquis l'habitude nécessaire pour éviter les causes d'erreur que comporte l'évaluation de la durée exacte de l'expérience et aussi lorsque j'ai pu arriver à rendre négligeables les perturbations engendrées par l'action du couple formé par le métal déposé et le métal déplaçant M avec l'eau de lavage, j'ai obtenu des résultats exacts à 1/100 près.

Remarque. — Mes pesées ont été faites avec une balance Becker de la force de 50 gr., avec laquelle je pouvais apprécier le 1/20 mg., à la condition de supprimer les plateaux (je ne laissais que les étriers destinés à supporter les plateaux) ; j'avais confectionné moi-même, à l'aide d'une très mince feuille d'Al, des masses de 5/10, 2/10 et 1/10 mg.

RÉSULTATS.

En premier lieu, je me suis proposé de vérifier si la masse du métal déplacé M' varie proportionnellement au temps.

1^{re} SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

La solution du sel AM' a sensiblement la même conductibilité spécifique que la solution du sel AM , à égalité de concentration.

On sait que tel est le cas lorsque les 2 métaux M et M' ont des masses atomiques peu différentes.

1. Zn ET SOLUTION DE SO^4Cu A
2/10 MOLÉC.-GR. PAR LITRE.

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE	TEMPÉRATURE	PERTE DE MASSE DE Zn
5 minutes.	14°2 — 16°1	2 mg. 8
10 "	15°1 — 16°4	5 " 4
15 "	14°8 — 15°5	8 " 3
20 "	15°1 — 15°5	11 " "
25 "	12°5 — 13°8	13 " 9

Remarques. 1. — Ces nombres ayant été obtenus en prenant la moyenne des résultats de plusieurs expériences, j'ai inscrit les températures extrêmes auxquelles ont été faites ces expériences.

2. — Pendant ces expériences de longue durée, Cu déposé émet des bourgeonnements qui font plus ou moins saillie en dehors de la plaque de Zn et leur existence constitue une cause d'erreur plus ou moins considérable ; en outre, il arrive souvent que l'attaque prolongée du Zn rend plus sensible les effets dus au défaut d'homogénéité parfaite de la plaque de Zn.

2. Zn ET SOLUTION DE SO^4Cu A
5/10 MOLÉC.-GR. PAR LITRE.

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE	TEMPÉRATURE	PERTE DE MASSE DE Zn
1 minute.	13°2 — 14°5	2 mg.
5 "	15° — 15°5	10 " 1

3. Fe ET SOLUTION DE SO^4Cu A
2/10 MOLÉC.-GR. PAR LITRE.

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE	TEMPÉRATURE	PERTE DE MASSE DE Fe
1 minute.	10° — 11°8	0 mg 4
2 "	12°1	0 " 5
3 "	10°8	0 " 6
4 "	10°3	0 " 7
5 "	10°2	0 " 8
10 "	7°6	1 " 5
	10°2	1 " 5
15 "	8°8	1 " 9
20 "	10°	2 " 65
25 "	6°6	3 " 2

Remarques. 1. — Fe qui a servi à ces expériences avait été extrait d'un fragment de Fe connu dans le commerce sous le nom de *bon fer doux de Suède*. La plaque de Fe dont une face avait reçu le poli optique et dont j'ai parlé page 114 avait été extraite du même fragment.

2. — Ici on se trouve en présence d'une difficulté d'un autre ordre; il arrive fréquemment, en effet, que, malgré le frottement de la plaque de Fe avec un tampon imbibé d'alcool, il reste, sur cette plaque, quelques petites taches rouges constituées par du Cu qui adhère fortement au Fe : ce fait qui est dû vraisemblablement à un défaut d'homogénéité de la plaque de Fe employé est

la cause d'écarts souvent assez grands. C'est ainsi que, dans une expérience qui a duré 5 minutes, avec la solution de SO^4Cu à 2/10 moléc.-gr., j'ai trouvé que Fe avait perdu 1 mg. 15, alors que la perte de masse observée quand il n'y avait pas de Cu adhérent était de 0 mg. 8 ; dans une autre expérience qui a duré 20 minutes, et où du Cu était resté adhérent, j'ai observé une perte de masse de 2 mg. 9, alors que la perte observée était de 2 mg. 65 quand Cu se détachait entièrement.

2^e SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

La solution du sel AM' a une conductibilité spécifique très différente de celle de la solution du sel AM à égalité de concentration.

1. Zn ET SOLUTION DE SO^4Ag^2 A
1/100 MOLÉC.-GR. PAR LITRE.

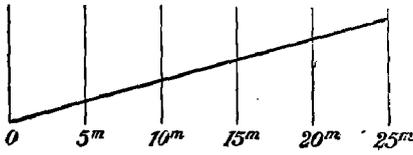
DURÉE DE L'EXPÉRIENCE	TEMPÉRATURE	PERTE DE MASSE
30 sec.	5° 8	0 mg 1
	5°	0 " 1
45 "	4° 3	0 " 2
60 "	7° 3	0 " 3
2. — Cu et SO^4Ag^2 à $\frac{1}{100}$ moléc.-gr. p. litre.		
1 min.	8° 3	0 mg 1
3 "	9° 3	0 " 2
5 "	9° 25	0 " 3
3. — Cu et AzO^3Ag à $\frac{1}{25}$ moléc.-gr. p. litre.		
2 min.	7° 8	0 mg 2
4 "	7°	0 " 4
6 "	7°	0 " 6
4. — Fe et AzO^3Ag à $\frac{1}{25}$ moléc.-gr. p. litre.		
10 min.	13° 3	0 mg 15
30 "	13° 2	0 " 3
50 "	13°	0 " 45

Remarque. — Pour effectuer ces expériences, je cherchais, par tâtonnements, à déterminer le temps au bout duquel la perte de masse du métal M se trouvait exprimée par un nombre exact de dixièmes de mg. Exemple : En faisant agir Cu sur SO^4Ag^2 à 1/100 moléc.-gr. p. lit., j'ai constaté qu'au bout de 45 secondes Cu ne subissait pas de perte de masse appréciable ; en conséquence, j'ai dû faire une expérience d'une minute pour arriver à une diminution de masse de 0 mg. 1 ; j'ai cherché ensuite, par tâtonnements, quelle devait être la durée de l'expérience pour que la perte de masse fût de 0 mg. 2 ; une expérience de 1 minute 1/2, c'est-à-dire de 90 secondes, me donna une perte de masse de 0 mg. 1, plus une fraction de dixième de mg. que je ne pus évaluer ; par contre, avec une expérience de 3 minutes, j'ai obtenu une perte de masse de 0 mg. 2.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES RÉSULTATS.

Si l'on porte en abscisses les temps et en ordonnées les pertes de masse éprouvées par le métal M, on obtient une ligne droite, comme le montrent les graphiques ci-après. Tantôt cette ligne passe par l'origine, comme dans le cas de Zn et d'une solution de SO^4Cu à 2/10 et à 5/10 moléc.-gr. par litre ; tantôt elle n'y passe pas, comme dans le cas de Fe et d'une solution de SO^4Cu à 2/10 moléc.-gr. par litre ; dans ce cas, la courbe, tout en étant formée d'une ligne droite sur la plus grande partie de son étendue, présente, évidemment, dans le voisinage de l'origine, une partie courbe aboutissant à l'origine, par le fait d'une complication spéciale présentée par le phénomène du déplacement à ses débuts.

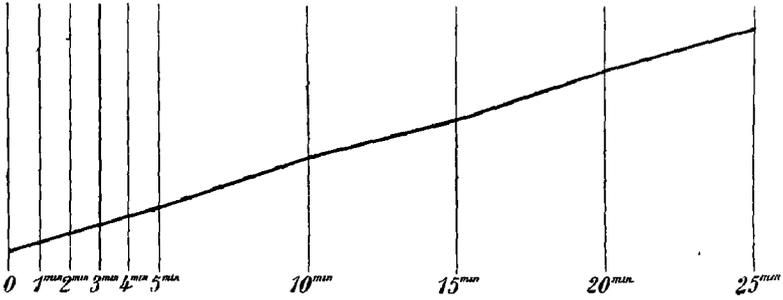
Zn et SO^4Cu à $\frac{2}{10}$



Zn et SO^4Cu à $\frac{5}{10}$



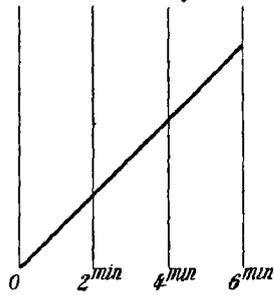
Fe et SO^4Cu à $\frac{2}{10}$



Zn et SO^4Ag^2 à $\frac{1}{100}$

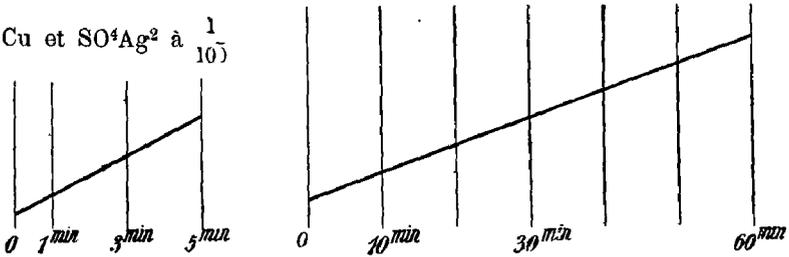


Cu et AzO^3Ag à $\frac{1}{25}$



Fe et AzO^3Ag à $\frac{1}{25}$

Cu et SO^4Ag^2 à $\frac{1}{10}$



CONSÉQUENCES À TIRER DE CES RÉSULTATS.

Il semble qu'on peut conclure de ce fait, que la perte de masse est proportionnelle à la durée du déplacement, que la couche liquide interposée entre le métal déplaçant M et le métal déplacé M' a une composition sensiblement constante et n'est par suite pas formée par un mélange, à proportion variable, de 2 solutions, l'une du sel AM, l'autre du sel AM', ce qui serait une preuve en faveur de l'hypothèse que j'ai faite tout au début, à savoir que le phénomène du déplacement est lié à l'existence d'un couple réservable.

LENTEUR DU DÉPLACEMENT DU MÉTAL M' DU SEL AM'
QUI NE SE TROUVE PAS DANS LA COUCHE LIQUIDE
SITUÉE DIRECTEMENT AU-DESSUS DU MÉTAL M'

Le déplacement du métal M' par le métal M étant dû à un phénomène d'électrolyse, il est vraisemblable d'admettre que le métal M', étant donné la disposition expérimentale que j'ai adoptée dans cette deuxième série d'essais, provient surtout de la couche de la solution du sel AM' qui repose sur le métal M : c'est ce que j'ai cherché à mettre en évidence par les expériences suivantes.

La section intérieure de la cuvette étant de 12 cm² 57 et la plaque de métal M ayant une section de 1 cm², on voit que la masse du métal M' situé dans la couche liquide qui repose sur la plaque de métal M est égale à la fraction 1/12,5 de la masse totale du métal M' contenu dans les 5 cm³ de la solution du sel AM' que contient la cuvette en ébonite.

J'ai fait une expérience avec

Zn et solution de SO⁴Ag² à 1/100 moléc.-gr. p. lit.

La colonne cylindrique de la solution de SO⁴Ag² qui

repose sur la plaque de métal M contient environ 0 mg. 3 de Ag.

DUREE DE L'EXPERIENCE	TEMPERATURE	PERTE DE MASSE DE Zn
1 minute.	7°3	0 mg 3
2 "	7°	0 " 3
3 "	7°6	0 " 3
" "	5°2	0 " 3
4 "	5°6	0 " 3
5 "	6°	0 " 3
6 "	6 3	0 " 4
7 "	5°8	0 " 5
10 "	6°3	0 " 5

Remarque. — A partir de la 6^e minute, Ag déposé a commencé à former de fines dendrites ; la formation de ces dendrites a, comme on le voit, coïncidé avec un brusque relèvement de la vitesse de déplacement.

VARIATION DE LA VITESSE DE DÉPLACEMENT AVEC LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DU SEL AM'.

J'ai opéré avec Zn et des solutions de SO⁴Cu dont la concentration variait de 1/10 à 10/10 moléc.-gr. par litre. L'expérience durait 5 minutes. Voici les résultats obtenus.

TITRE DE LA SOLUTION en dix. de moléc., gr. p. litre	TEMPERATURE	PERTE DE MASSE DE Zn
1	14°1 — 16°6	1 mg 3
2	14°2 — 16°1	2 " 8
3	15° — 16°2	6 " "
4	14°1 — 16°5	8 " 9
5	13°3 — 15°8	10 " 1
6	14°2 — 16°8	10 " 48
8	15°3 — 17°1	10 " 6
10	14°8 — 17°2	11 " 1

Ces nombres sont les moyennes d'un grand nombre d'expériences : c'est ainsi que le nombre 10.1, relatif à la solution à 5/10 est la moyenne de 16 observations ; le nombre 11.1, relatif à la solution à 1 moléc.-gr. p. lit., est la moyenne de 8 observations.

J'ai vainement tenté de répéter les expériences précédentes en remplaçant Zn par Fe : dès que la concentration de la solution de SO^4Cu dépassait 2/10 moléc.-gr. p. lit., du Cu reste adhérent au Fe, formant tantôt un voile rosé, tantôt des taches rouges et alors les résultats que l'on obtient n'offrent plus aucune concordance.

VARIATION DE LA VITESSE DU DÉPLACEMENT
AVEC LA NATURE DE L'ANION.

Zn et solut. de Cl^2Cu à 2/10 moléc.-gr. p. lit.

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE	TEMPÉRATURE	PERTE DE MASSE Zn
50 sec.	16° — 17° 5	2 mg 05

Zn et solut. de $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Cu}$ à $\frac{2}{10}$ moléc.-gr. p. lit.

5 min	15° 6 — 16° 4	1 mg 9
-------	---------------	--------

(Congrès de l'A. F. A. S., Angers, 1901).

Je me suis enfin proposé de comparer les *variations* de la *vitesse de déplacement*, dans le cas de concentrations différentes, avec celles de la *conductibilité spécifique*.

MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE.

J'ai employé la méthode de Kohlrausch. Le pont employé était un pont à fil de Pt, que j'ai construit moi-même ; j'ai étiré le fil de Pt à la filière et l'ai calibré par la méthode de Stouhal et Barus. Pour cela, j'avais disposé 8 godets formés par de petits blocs de pitchpin sur une planche de sapin ; dans chacun de ces blocs j'avais creusé une cavité hémisphérique, à l'aide d'une

mèche à cuiller, et j'avais paraffiné intérieurement. Le vase où je plaçais la solution avait la forme d'un tube communicant reliant 2 petites auges cylindriques. J'ai platiné les électrodes de Pt, conformément aux indications de Kohlrausch (Kohlrausch et Holborn, *Leitvermögen der Electrolyte*, p. 9), avec une solution de Cl^{Pt} renfermant 14 % d'acétate de Pb. J'ai confectionné moi-même la bobine d'induction : le faisceau de fils de fer doux avait été remplacé par un cylindre de fer doux ; je l'ai munie d'un trembleur à marteau dont le ressort était d'une grande souplesse. J'ai acheté le téléphone chez Ericsson à Stockholm. J'ai employé les résistances que j'ai décrites au début de ce travail.

Au sujet du calibrage de mon fil, je dirai quelques mots sur la façon dont j'ai dû résoudre une difficulté qui s'est présentée.

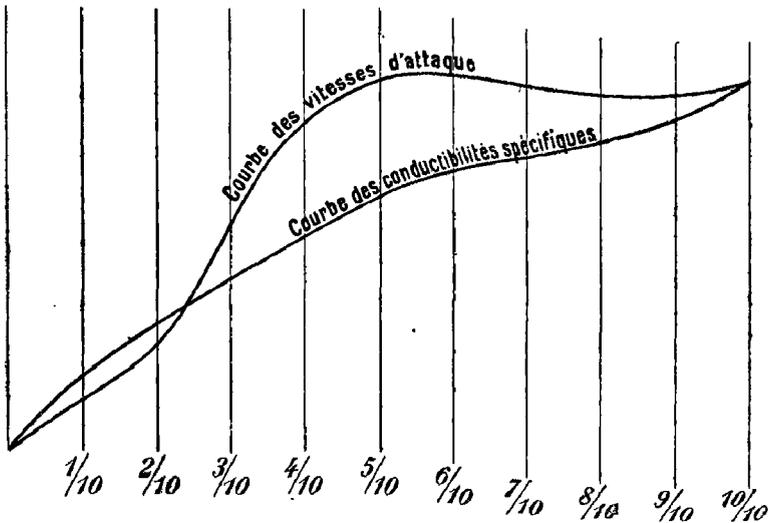
Si l'on met les godets extrêmes en relation avec les extrémités du fil du pont par des fils de Cu sans résistance, comme cela est généralement indiqué sur les ouvrages, la dernière lecture doit se faire au-delà de la division 1.000 (mm). J'ai tourné cette difficulté en effectuant la jonction des 2 godets extrêmes avec les 2 extrémités du fil du pont par l'intermédiaire de fils de Cu, dont j'ai cherché la longueur par tâtonnements, de telle façon que la première lecture donne 0 mm. 5 et la dernière 999 mm. 5 ; comme instrument de zéro, je me suis servi d'un galvanomètre aperiodique de Ducretet.

RÉSULTATS.

Soit c la capacité électrolytique de l'auge, k la conductibilité du liquide étudié, on a :

TITRE DE LA SOLUTION DE SO_4Cu en dix. de moléc.-gr. p. lit.	10^4 k.
1	2,270 c.
2	3,831 c.
3	5,221 c.
4	6,474 c.
5	7,566 c.
6	8,622 c.
8	10,08 c.
10	11,786 c.

Multiplions tous les nombres qui figurent comme coefficients de c par un facteur tel que le nombre 11,786 soit égal à 11.1, qui représente la vitesse de déplacement de la solution correspondante et construisons les 2 courbes des vitesses de déplacement et des conductibilités.



Comme on le voit, les 2 courbes se coupent dans le voisinage de la région où se fait le changement de

couleur du dépôt de Cu, changement sur lequel j'ai attiré l'attention page 104; le dépôt est d'abord noir, puis plus ou moins ocreux, puis enfin franchement rouge.

(*Congrès de l'A. F. A. S. Angers 1903*).

En résumé, dans ce travail, j'ai :

1^o Dressé 4 tableaux sur lesquels les principaux métaux sont rangés dans un ordre tel que chacun de ces métaux étant plongé dans la solution d'un de ses sels est négatif par rapport à ceux qui le suivent et positif par rapport à ceux qui le précèdent, ces métaux étant tous plongés dans des sels ayant le même anion.

2^o Dressé 4 autres tableaux, de même nature que les précédents, mais obtenus en plongeant les métaux, non plus dans leurs sels, mais dans les acides formés avec les anions considérés précédemment : la comparaison de ces 2 groupes de tableaux m'a conduit à faire connaître un certain nombre de cas curieux de changements de polarité sous l'influence de tel ou tel ion.

3^o Dressé un tableau des mêmes métaux rangés dans un ordre tel que chacun d'eux soit négatif par rapport à ceux qui le suivent et positif par rapport à ceux qui le précèdent, ces métaux étant tous plongés dans l'eau. Les recherches que j'ai dû effectuer pour arriver à ce résultat m'ont conduit à employer d'une façon exclusive l'électromètre capillaire dans mes recherches de polarité. J'ai mesuré en outre la F. E. des couples à eau que l'on peut avoir avec les différents métaux que j'ai considérés. Enfin ces recherches m'ont amené à formuler une loi donnant le sens de la polarisation d'un métal à la suite de son séjour dans l'eau.

4^o Après avoir fait un exposé systématique des pro-

cédés à employer pour mettre en évidence le phénomène du déplacement, fait connaître un critérium de ce phénomène, critérium basé sur la recherche du sens de la polarité d'un couple particulier, ce qui conduit, en définitive, à déceler l'existence du phénomène du déplacement avec le secours de l'électromètre, d'où l'expression de *critérium électrométrique du déplacement*, à l'aide de laquelle je l'ai désigné ; j'ai, en outre, donné une interprétation de ce critérium et montré qu'il permet de saisir le mécanisme du phénomène du déplacement.

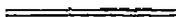
5° Cherché à interpréter le fait qu'un métal ne peut, en général, se polariser dans la solution d'un de ses sels ; j'ai précisé la technique basée sur ce fait pour la recherche d'un métal et l'ai complétée par ce que j'ai appelé *méthode d'observation à double contact*.

6° Fait voir, par la considération de nombreux faits, jusqu'à quel point le phénomène du déplacement est lié étroitement avec un phénomène d'électrolyse ; j'ai montré combien il est facile de ramener les anomalies qu'il présente à des particularités électrométriques, notamment en ce qui concerne le non-déplacement, par le Fe, du Cu de son acétate, dont j'ai fait une étude spéciale ; j'ai signalé un certain nombre de faits au sujet desquels la thermochimie mène à des conclusions en désaccord avec l'expérience ; j'ai ramené leur explication à la considération de données électrométriques combinée à la loi d'action de masse ; j'ai enfin étudié spécialement un des cas de déplacement que l'on ne peut prévoir par la considération des tableaux que j'ai dressés, ce qui m'a donné, une fois de plus, l'occasion de faire ressortir l'utilité de l'emploi de l'électromètre dans l'étude du phénomène du déplacement.

7° Abordé l'étude systématique du phénomène du

déplacement par 2 métaux en contact ; j'ai donné une théorie du déplacement de Ag de ClAg par Zn en présence d'un acide libre, *ce qui m'a conduit à détruire la légende de la réduction de ClAg par H naissant.*

8° Enfin fait l'étude du phénomène du déplacement en faisant intervenir le facteur temps ; j'ai fait des graphiques en portant en abscisses les durées des déplacements et en ordonnées les masses du métal déplacé : les courbes ainsi obtenues étant des lignes droites, le caractère électrolytique du phénomène du déplacement s'est trouvé pour ainsi dire illustré par ces graphiques.



SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Théorie de la pile.

Vu et approuvé :

Lille, le 4 Août 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ,

B. C. DAMIEN.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 4 Août 1909.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,

G. LYON.

E R R A T U M

- p. 11, ligne 6 en remontant, lisez : susceptible.
- p. 13, " 3 " descendant, " AM || Solut. conc. de AM' | M.
- p. 22, tableau I^{bis}, lisez : $\begin{matrix} \text{Sn} \\ \text{Pb} \end{matrix}$]
- p. 43, ligne 10 en descendant, lisez : La F. E. d'un couple *réversible* est en effet...
- p. 60, " 7 " remontant, " 2. *Mode Opérateur.*
- p. 61, " 18 " descendant, " tandis qu'une électrode de Cd ne s'y polarise pas.
- p. 75. " 4 " " " AM', dont il *déplace le métal M'*, devient...
- p. 98, " 10 " remontant, " je constate que l'électrode A se *polarise.*
- p. 117, " 2 " descendant, " l'acide AH² du sel AM.
- id. " 8 " " " en même temps que *a* augmentera.
- p. 122, " 11 (partie inférieure de la 2^e accolade), lisez : Le métal M'' est identique à M ou à M'.
- id. " 6 en remontant, lisez : en enlevant à Ag de Cl Ag sa charge négative.
- p. 123, " 14 " " " Chal^r dég. = $118 - (39,4 + 29) = \frac{1}{2} 98,2$.
 $\text{Cl Ag} + \text{Cl H} + \text{Zn} = \text{Cl}^2 \text{Zn} + \text{Ag} + \text{H}^2$; pour Ag² déposé, chal^r dég. = 98,2 cal.
- p. 123, lignes 6, 7 et 8 en remontant, lisez : Chal^r de format. de Cl²Zn diss. = 118 cal.
 Chal^r de format. de 2 Cl Ag sol. = 58 cal.
 Dégag^t de chal^r pour Ag² déposé = 60 cal.
- p. 127, ligne 7 en descendant, lisez : le concours de 2 métaux M et M''.
- id. " 8 " remontant, lisez : Le dépôt d'H sur Pt aurait pour effet de rehausser la tension de polarisation de H et de la *maintenir* entre celle de Sn et celle de Sb.

NOTE. — Les nombres donnés pages 32 et 33 relativement au tarage du galvanomètre, d'une part, et à la mesure de la résistivité de l'eau pure, d'autre part, m'ont été communiqués par M. Quinet. Préparateur à l'Institut de Physique de Lille, à la suite d'expériences qu'il a dû exécuter pour des recherches personnelles.
