Zeitschrift: Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 8 (1944-1946)
Heft: 5

Artikel: Contribution à l'étude de la pile : H2/HCL/AgCl. Ag
Autor: Jaques, S.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-287472

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

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

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

Download PDF: 09.12.2025

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

MEMOIRES DE LA SOCIETE VAUDOISE DES SCIENCES NATURELLES

N° 55 1946 Vol. 8, N° 5

Contribution à l'étude de la pile :

$H_2/HCl/AgCl$. Ag

PAR

S. JAQUES

(Présenté à la séance du 23 janvier 1946.)

Les recherches dont l'exposé va suivre ont été suggérées par M. le professeur E. Darmois et conduites à chef sous sa direction au Laboratoire d'Enseignement de Physique de la Sorbonne. Ces travaux faisaient l'objet d'une thèse de doctorat qui devait être soutenue à Paris dès l'automne 1939. En raison des circonstances, cette soutenance a eu lieu récemment à Lausanne sous la direction de M. le professeur Ch. Haenny. Que MM. les professeurs Darmois et Haenny veuillent bien trouver ici l'expression de ma gratitude la plus profonde pour l'aide précieuse et tous les encouragements dont ils n'ont cessé d'entourer cette entreprise jusqu'à son achèvement. Une pensée de vive reconnaissance va naturellement aussi à ceux — trop nombreux pour être nommés tous — qui, au laboratoire, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Généralités et définitions

Depuis Arrhénius, les électrolytes ont donné lieu à beaucoup d'hypothèses et suggéré un très grand nombre de travaux. Rappelons la théorie de Nernst, vérifiée par l'expérience jusque vers la molarité 1 : chose assez surprenante d'ailleurs, vu qu'à des concentrations de cet ordre, les solutions ne vérifient plus les lois des gaz parfaits. Mais une théorie générale des électrolytes forts est de date assez récente. Sur la base des actions électrostatiques entre ions, Debye et Hückel réussissent en 1923 à calculer le coefficient d'activité γ_k d'un ion d'espèce K :

$$\log_{10} \gamma_k = - \alpha z_k^2 \sqrt{\mu} \qquad (1)$$

où α est une constante (0,504 à 25°) et z_k la valence de l'ion ; la « force ionique », $\mu = \frac{1}{2} \Sigma m_i z_i^2$, est la demi-somme des produits, pour chaque espèce d'ions présents, de leur molarité m par le carré de leur valence. Pour un électrolyte formé de deux

espèces d'ions, de valences z_1 et z_2 en valeur absolue, le coefficient d'activité moyen γ devient :

$$(2) \qquad \log_{10} \gamma = - \alpha z_1 z_2 \sqrt{\mu}$$

Cette relation est vérifiée par l'expérience aux grandes dilutions ($\mu < 0{,}01$). Quand $\mu > 0{,}01$, il faut faire intervenir la valeur moyenne a des rayons des différents ions :

$$(3) \qquad \log_{10} \gamma = - \frac{\alpha z_1 z_2 \sqrt{\mu}}{1 + 0{,}327 \,.\, 10^8 \,.\, a \sqrt{\mu}}$$

En solutions concentrées, l'on est de plus obligé de tenir compte de la modification de la constante diélectrique du milieu par la présence de l'électrolyte. Hückel trouve une relation de la forme :

$$(4) \qquad \log_{10} \gamma = - \frac{\alpha z_1 z_2 \sqrt{\mu}}{1 + 0{,}327 \,.\, 10^8 \,.\, a \sqrt{\mu}} - A \mu$$

où A est une constante empirique. Cette relation donne bien, pour la représentation de log γ en fonction de μ, une courbe avec minimum, analogue à celle qui résulte des mesures de forces électromotrices.

Au cours de cette étude, les concentrations continueront d'être exprimées au moyen de la *molarité, nombre de molécules-grammes de substance dissoute dans 1000 grammes d'eau, pesés dans le vide*. Cette notation, déjà utilisée dans son principe par Raoult (1), est indépendante de la température. D'autre part, les mesures directes de la pression osmotique, effectuées par Frazer et ses collaborateurs (2, 3), les seules sans doute, avec celles de Berkeley et Hartley, qui aient été réellement bien faites, concordent à faire admettre une loi de la forme :

$$(5) \qquad P = C \,.\, m$$

où P représente la pression osmotique à température constante, C une constante et m la molarité. Raison de plus d'adopter cette notation dans une étude dominée, comme celle-ci, par la thermodynamique.

Vérification de la théorie : Les mesures de la solubilité d'un sel peu soluble dans les solutions salines ont apporté à la théorie qui précède une vérification inattendue autant que frappante. En solution saturée, l'activité d'un sel saturant peu soluble est égale à l'activité du sel solide, c'est-à-dire constante et indépendante des autres électrolytes présents en solution. Soient γ le coefficient d'activité du sel saturant et S sa solubilité en

présence d'électrolyte étranger, γ_0 et S_0 les valeurs dans l'eau pure ; la règle de l'activité constante s'écrit :

$$\gamma S = \gamma_0 S_0 \qquad \text{D'où l'on tire :} \tag{6}$$

$$-\log_{10} \gamma = \log_{10} \frac{S}{S_0} - \log_{10} \gamma_0 \tag{7}$$

S_0 et S sont mesurables directement ; γ_0 peut être obtenu par extrapolation. En portant sur un graphique, en fonction de $\sqrt{\mu}$, les valeurs ainsi obtenues de $-\log_{10} \gamma$, l'on trouve bien une droite passant par l'origine et dont l'inclinaison varie avec le type de sel. La relation (2) reçoit ainsi une excellente confirmation.

La théorie permet d'aller plus loin encore et de prévoir la variation de la solubilité du sel saturant par addition d'électrolyte étranger sans action chimique sur celui-ci. Si l'électrolyte n'a pas d'ion commun avec le sel saturant, les relations (2), (3) et (4) montrent que γ doit diminuer quand μ augmente. La relation (6) permet alors de prévoir que S augmente par addition d'électrolyte hétéroionique, ce que l'expérience confirme aussi de façon remarquable.

Mais le cas le plus important pour cette étude est celui où l'électrolyte ajouté a un ion en commun avec le sel saturant. En admettant, d'une part, que l'on puisse négliger la solubilité S du sel peu soluble devant la molarité m de l'électrolyte ajouté, et, d'autre part, que l'on puisse appliquer la relation (2), la règle de l'activité constante conduit finalement à une expression de la forme :

$$\log_{10} \frac{Sm}{S_0^2} = K \sqrt{m} \tag{8}$$

où K est un facteur constant. Cette relation ne s'applique en toute rigueur qu'entre des limites assez resserrées dans le domaine des molarités. Elle permet néanmoins de prévoir :

1° Que la solubilité S commence par diminuer par addition d'électrolyte homoionique, passe par un minimum pour croître ensuite très rapidement.

2° Que ce minimum de solubilité s'observe pour des valeurs de m d'autant plus petites que les valences sont plus grandes.

La théorie, désormais classique, dont quelques traits viennent d'être rappelés a déjà fait l'objet de nombreux exposés. Mentionnons par exemple ceux de Darmois (4), de Falkenhagen (5), de Audubert et Quintin (6), de Quintin (7), pour ne citer que les plus connus.

Objet de cette étude.

Au moment où ce travail a été envisagé, Güntelberg (8) avait mesuré avec les plus grandes précautions, à 20°, les f.é.m. de la pile :

$$H_2 / HCl / AgCl . Ag$$

comprenant des solutions de HCl de molarités comprises entre 0,01 et 1,0. Scatchard (9) était allé à 25°, jusqu'à $m = 1,5$. Randall et Young (10), Hawkins (11), avaient fait, à 25° aussi, quelques mesures isolées. D'autre part, Wilke (12) avait publié, pour des mesures de f.é.m. en solutions concentrées, une courbe d'allure assez surprenante et qui suggérait une vérification.

Le but assigné à ce travail a donc été d'étendre, à 20°, jusqu'à $m = 10$, la série des mesures effectuées par Güntelberg en solutions diluées. Il fallait pour cela réaliser des électrodes susceptibles de donner, en solutions concentrées, des résultats constants et reproductibles. Il fallait aussi préparer des solutions de grande pureté et s'assurer de leur titre à quelques dix-millièmes près en valeur relative. En cours de route, un problème supplémentaire a été posé par la solubilité du chlorure d'argent dans les solutions chlorhydriques. Des précautions supplémentaires se sont révélées nécessaires de ce fait pour le bon fonctionnement des électrodes.

D'autre part, comme Richards et Archibald (13), Richards et Françon (14) l'ont montré pour le calomel (v. Pascal, 15), le chlorure d'argent a dans l'acide chlorhydrique une solubilité très rapidement croissante et qu'il n'est plus possible de négliger. Force a donc été d'en faire la mesure méthodique, à 20°, dans le domaine des molarités envisagées.

Préliminaires.

Nature et concentration du milieu, pression de l'hydrogène, température et lumière, tels sont les facteurs susceptibles d'influer sur les f.é.m. à l'étude.

Concentration. — On sait que dans le cas d'un électrolyte formé de deux ions de même valence ν, la f.é.m. E d'une pile est donnée par la relation :

$$(9) \qquad E = E_0 - 2\,K \log_{10} \gamma\, m \quad \text{où} \quad K = 2,3026\,\frac{RT}{\nu F}$$

E_0 est une constante à température donnée (0,22551 à 20°) ; $F = 96500$; $\nu = 1$; d'autre part, BRUHAT (16) donne : $R = 8{,}3136$ et $T = 273{,}18 + t^0$. A 20°, $K = 0{,}05816$ et la relation (9) devient :

$$(10) \qquad E = 0{,}22551 - 0{,}11632 \log_{10} \gamma\, m.$$

Supposons une erreur Δm sur la molarité m et soit δE_m l'incertitude qui en résulte sur la f.é.m. E ; γ varie bien avec m, mais assez lentement pour pouvoir être considéré comme constant dans un petit intervalle de molarité. De (10) nous déduisons :

$$(11) \qquad \delta E_m = -0{,}11632 \log \frac{m + \Delta m}{m}$$

Soient en particulier $m = 1$ et $\Delta m = \pm 0{,}0005$; alors, à 20°, $\delta E_m = \pm 0{,}25.10^{-4}$ v. Les mesures potentiométriques donnant une approximation de cet ordre, le titre des solutions à l'étude devra être connu à quelques dix-millièmes près en valeur relative.

Pression. — Le potentiel de l'électrode à hydrogène est toujours rapporté à une atmosphère normale. Le mercure sera donc ramené à 0°. On démontre d'autre part, comme l'a rappelé DARMOIS (17), que si *la pression effective P* de l'hydrogène diffère d'une atmosphère, le terme correctif δE est donné par la relation :

$$(12) \qquad \delta E_p = \frac{RT}{2F} \log_e \frac{760}{P} = \frac{RT}{2F} \log_e \frac{760}{H - h}$$

où H est la pression barométrique et h la somme des tensions partielles de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique au-dessus de la solution.

Soit par exemple $P = 754$ mm ; le calcul donne : $\delta E_p = 10^{-4}$ v. Les mesures de potentiel pouvant se faire à $\pm 0{,}2.10^{-4}$ v. près, il convient de s'assurer de la valeur de P à moins d'un mm près. Dans ce but, j'ai tracé la courbe de h en fonction de m d'après les données de YANNAKIS reproduites dans LANDOLT (18). La courbe très régulière ainsi obtenue se place sensiblement à égale distance, d'une part de celle adoptée par AKERLÖF et TEARE (19), et, d'autre part, de celle construite à partir des données de WILSON (20). Aux concentrations élevées, les chiffres de WILSON s'écartent d'ailleurs considérable-

ment de ceux des autres auteurs. Voici les valeurs de h obtenues par interpolation (d'après YANNAKIS) et adoptées ici :

m	1,0	1,66	2,62	3,92	5,49	6,88	8,18	10,05
h	16,6	16,0	15,0	13,7	11,9	10,4	9,4	9,7

Température. — D'après la relation (9), E devrait être une fonction linéaire de la température absolue. En réalité, les mesures de NOYES et ELLIS (21) montrent que la pile a un coefficient de température des plus variables avec la molarité. Le fait est peut-être imputable au mécanisme de l'électrode à AgCl . Ag (voir p. 248) ; quoi qu'il en soit, la plupart des auteurs paraissent d'accord pour assurer à la pile une température constante à 1-2 centièmes de degré près ; cette condition a été aussi réalisée dans le présent travail, par la construction d'un thermostat approprié.

Lumière. — L'étude de NOYES et ELLIS paraît bien démontrer que les électrodes à chlorure d'argent sont très peu sensibles à la lumière. J'ai cependant travaillé dans un éclairage atténué et ai recouvert d'un enduit opaque la lampe électrique servant au chauffage du thermostat. Il semble bien, par contre, que la précaution de travailler en lumière non-actinique ne soit absolument pas nécessaire.

PRÉPARATION DES PRODUITS.

A première vue, il semblerait qu'un acide chlorhydrique contenant en valeur relative moins d'un dix-millième d'impureté doive être entièrement suffisant pour les mesures de f.é.m. En réalité, nombre de substances peuvent, même à l'état de traces, compromettre le fonctionnement des électrodes. Des précautions sévères ont donc été appliquées à la préparation et à la conservation des produits. La verrerie a été de pyrex. Avant d'être mise en service, elle a été brossée à l'eau et au sable, traitée au mélange chromique chaud, longuement rincée à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée de plus en plus pure et finalement séchée à l'étuve. L'eau distillée, l'acide chlorhydrique et le chlorure de potassium ont été préparés d'après les méthodes introduites par M. TRÉHIN (22) et au moyen d'un appareillage obligeamment mis à ma disposition par ce dernier. Les méthodes de préparation de ces trois produits étant décrites en détail dans les mémoires originaux, je rappellerai simplement le principe des méthodes et les particularités éventuelles.

Eau distillée. — Suivant les indications de TRÉHIN et d'autres auteurs, l'eau distillée ordinaire a été redistillée une première fois en présence de permanganate de potasse additionné d'acide sulfurique, une deuxième fois en présence de baryte et une troisième fois sans addition d'aucun ingrédient. Cette troisième distillation est absolument nécessaire. J'ai constaté en effet qu'il passe, au cours de la deuxième opération, une quantité appréciable de baryte. L'idée m'est venue de laisser passer, sans aucune réfrigération, au début de chaque opération, une certaine quantité de vapeur, et de la diriger dans le récipient destiné à recevoir le distillat. Toute la verrerie subit de ce fait un rinçage supplémentaire extrêmement énergique ; en même temps, l'appareil est purgé. La réfrigération est ensuite établie et les portions suivantes du distillat servent à rincer les récipients aussi bien que l'appareil lui-même. Le réfrigérant étant en pyrex, les soudures supportent parfaitement le passage brusque de la température de la vapeur à celle de l'eau du robinet. On ne saurait trop recommander d'effectuer lentement les distillations (30 à 40 gouttes à la minute au maximum pour la dernière opération). Le produit ainsi obtenu a une conductivité de l'ordre de $0{,}5.10^{-6}$ mho. A la suite des indications de TRÉHIN, le produit est conservé dans des flacons de pyrex bouchés à l'émeri et presque entièrement remplis.

Pour les travaux analytiques, je me suis contenté de redistiller, moyennant les mêmes précautions (purge à la vapeur, régime lent), l'eau distillée ordinaire. Nous voyons ici encore l'influence d'une distillation lente sur la qualité du produit.

Acide chlorhydrique. — La méthode consiste à *solidifier le gaz chlorhydrique dans un récipient refroidi à l'air liquide pour le redistiller ensuite lentement et le faire absorber par de l'eau pure.* Moyennant les précautions voulues, on obtient ainsi des solutions saturées d'une extrême pureté.

Chlorure de potassium. — Le produit le plus pur du commerce est précipité, de sa solution saturée et filtrée, par addition d'acide chlorhydrique saturé purifié comme précédemment décrit. La poudre microcristalline ainsi obtenue est essorée et séchée dans le vide. broyée dans un mortier de pyrex, lavée dans un peu d'eau pure, et de nouveau essorée et séchée dans le vide. Le sel est introduit ensuite dans un creuset de platine et porté très prudemment, au four électrique, à une température juste suffisante (400°-500°) (23) pour chasser l'acide. Pour assurer une bonne élimination, on soumet la masse à plusieurs broyages successifs, jusqu'à ce que la substance reste à l'état pulvérulent. On ne saurait trop insister, comme TRÉHIN le fait, sur la valeur de précipitations micro-cristallines, au moyen de produits purifiés et faciles à éliminer ensuite complètement, et sur l'avantage de méthodes de purification essentiellement physiques.

Hydrogène. — La seule manière vraiment satisfaisante de préparer l'hydrogène consiste à électrolyser une solution alcaline. Elle a, entre autres, l'énorme avantage de donner un courant d'hydrogène

très constant et réglable à volonté. Elle m'a permis de plus d'introduire la production en veilleuse pendant des semaines de suite. L'appareillage demeure ainsi purgé en permanence de tout gaz étranger et reste par conséquent en mesure d'être mis en service à n'importe quel moment.

L'électrolyte adopté est une solution de soude caustique à 15 à 18 % environ, c'est-à-dire au maximum de sa conductivité. La cathode est un barreau de nickel pur, l'anode, une feuille de métal inoxydable. La sortie de l'oxygène s'effectue naturellement sous une pression correspondant à celle de l'hydrogène et pouvant varier avec elle. L'appareil étant purgé par un fonctionnement prolongé, l'hydrogène peut contenir exclusivement, à part de la vapeur d'eau, une petite quantité de soude et un peu d'oxygène. Le gaz abandonne d'abord la soude dans un flacon laveur garni d'eau, puis se débarrasse de l'oxygène en franchissant à 200°-300° au maximum, une colonne de 30 cm. au moins d'un cuivre rendu très oxydable comme suit : avant sa mise en service, le tube à combustion garni de rognures est soumis à une série d'oxydations et de réductions successives. Les oxydations s'effectuent à 200°-230° dans un courant d'air, les réductions à 140°-160° dans un courant d'hydrogène (24). Ces opérations sont conduites très lentement pour éviter un échauffement de la masse en réaction. L'oxyde de cuivre se réduit en effet d'autant plus facilement qu'il a été moins calciné, et le cuivre, de son côté, est d'autant plus oxydable qu'il a été réduit à plus basse température. Après son passage au travers d'un nouveau laveur garni d'eau, le gaz ne contient plus, comme impureté, qu'un peu de vapeur d'eau.

Avant de saturer les électrodes, l'hydrogène franchit, dans le thermostat lui-même, deux laveurs garnis de la même solution que la cellule électrolytique. Il y pénètre donc en équilibre avec la solution quant à la température et les tensions partielles d'acide chlorhydrique et de vapeur d'eau.

Immédiatement avant l'arrivée au thermostat, j'ai introduit, sur le trajet de l'hydrogène, une sortie latérale auxiliaire munie d'un robinet. Ainsi, quand tout l'appareil est monté, y compris la cellule électrolytique entièrement isolée par la fermeture de tous ses robinets, il est possible de maintenir en permanence le courant d'hydrogène pur. Pour diminuer les chances de rentrée d'air par l'orifice latéral en fonctionnement, la sortie du gaz s'effectue au travers d'un tampon d'ouate. Les différentes parties de l'appareillage se raccordent par des rodages. Ces derniers sont très légèrement vaselinés, et une fois en place, paraffinés à l'extérieur. L'ensemble, trop rigide, a toutefois dû être assoupli à un endroit par l'interposition sur le trajet de l'hydrogène, de 12-15 cm. de tube de caoutchouc. Celui-ci, préalablement traité à l'eau bouillante et séché, a reçu, intérieurement et extérieurement, d'abondantes applications de vaseline. Ces précautions semblent avoir protégé efficacement le courant gazeux contre toute impureté provenant du caoutchouc ainsi que de toute infiltration de gaz atmosphériques.

DÉTERMINATION DU TITRE DES SOLUTIONS.

Moyennant certaines précautions, la méthode de VOLHARD, pratiquée par pesées, permet de titrer les solutions d'acide chlorhydrique et de chlorures à quelques dix-millièmes près en valeur relative. Elle offre en outre l'avantage d'effectuer la même opération à deux ou trois exemplaires dans la même journée, ce qui donne autant de valeurs de la concentration cherchée.

Liqueurs titrantes. — Pour les besoins analytiques, le titre est exprimé *en équivalents-grammes par 1000 g. de solution, pesés dans le vide.* Il est avantageux de travailler avec des liqueurs diluées (environ déci-normales).

La liqueur de nitrate d'argent est préparée par pesée directe du nitrate et de la solution. Il est essentiel d'y introduire, au cours de sa préparation, au moins le même poids d'acide nitrique concentré que de nitrate, voire même un peu plus. TREADWELL (25) recommande de préparer la liqueur de nitrate en faisant dissoudre de l'argent vierge. Cette complication s'est révélée bien inutile, l'argent vierge du commerce contenant des impuretés insolubles tandis que le nitrate « pur pour analyse » s'est montré entièrement à la hauteur de cet usage.

La liqueur de sulfocyanure d'ammonium est préparée par comparaison avec une liqueur de nitrate d'argent. Cette liqueur étant employée en toute petite quantité, il suffit que son titre soit connu à 1 % près. Il est à recommander par contre de vérifier assez fréquemment ce titre.

Indicateur. — Solution saturée à froid d'alun ferro-ammoniacal additionné d'acide nitrique jusqu'au virage. De tous les sels ferriques, ce dernier paraît être un de ceux qui se purifient le mieux, peut-être aussi un des mieux définis. Il faut néanmoins *toujours vérifier au préalable* l'alun ferrique et l'acide nitrique, ces deux produits, même « purs pour analyse », n'étant pas toujours exempts de chlorure.

Pesées. — Les pesées portent, soit sur des quantités de l'ordre de 10 à 15 grammes, soit de 100 grammes et plus. Dans le premier cas, elles sont faites au demi-milligramme près à la balance de précision, dans le second cas, au demi-centigramme sur un trébuchet. Dans les deux cas, l'erreur dûe à cette opération ne dépasse pas le cent-millième en valeur relative. Un trébuchet ordinaire permet de travailler très rapidement, chose essentielle pour éviter les pertes de poids par évaporation. Dans cet ordre d'idées, j'ai introduit la méthode suivante :

Au lieu de procéder, comme il conviendrait, par double pesée, j'ai vérifié que les longueurs effectives des deux bras des balances étaient dans un rapport invariable avec la charge. La balance étant

déchargée, j'ajoute sur les deux plateaux des charges régulièrement croissantes et allant jusqu'à la limite utilisée. La balance étant en équilibre pour :

100,006 g.	à gauche et	100,000 g.	à droite
200,012 g.	»	200,000 g.	»
500,031 g.	»	500,000 g.	»

j'ai ajouté 0,00 003 au logarithme de toutes les pesées effectuées au moyen de cette balance, les poids marqués étant toujours placés à droite. Cette correction n'a d'ailleurs pas besoin d'être introduite quand on compare une solution à l'étude avec une liqueur titrante, cette opération faisant intervenir le rapport des poids. Avec une balance en bon état, cette façon de procéder, très rapide, a donné d'excellents résultats.

Mode opératoire. — On a toujours avantage à doser des solutions de chlorure ou d'acide chlorhydrique dont le titre est voisin de celui des liqueurs titrantes. On étendra donc dans une mesure connue les solutions trop concentrées. On n'oubliera pas de rapporter les pesées au vide.

La première partie de l'opération nécessite un ballon rond ou un erlenmeyer à très large col, de 250 cc de capacité. On y pèse une quantité de solution à doser correspondant à 100 g. au moins de liqueur de nitrate d'argent. Cette dernière est ajoutée en léger excès (2-3 g.) ; nouvelle pesée.

On chauffe alors doucement l'ensemble dans le ballon lui-même. Quand le précipité de chlorure d'argent est bien rassemblé, on recueille le liquide avec le plus grand soin dans un erlenmeyer à large col et d'une capacité de 500 cc. On utilise pour cela de préférence un entonnoir en pyrex et on laisse le liquide s'y écouler le long d'une baguette de verre. *On procède par décantation* et non par filtrage. Tout papier filtre est en effet proscrit, aucune précaution ne supprimant complètement l'adsorption. Le précipité, resté dans le ballon rond, est lavé sur place à l'ébullition et avec une agitation énergique. On utilise chaque fois 30 cc environ d'eau pure légèrement additionnée d'acide nitrique. On effectue ainsi 3-4 lavages en tout. On décante chaque fois les eaux de lavage, que l'on joint avec soin à la solution précédemment recueillie.

Une fois refroidie, la masse liquide est additionnée de 10 cc environ d'alun ferrique. On titre alors en retour, toujours par pesées, l'excès d'argent à l'aide de sulfocyanure. Celui-ci est ajouté avec précaution jusqu'à la première apparition d'une coloration rosée à peu près stable. A ce moment-là, on introduit encore 4 gouttes de réactif. On pèse une dernière fois et l'on met refroidir le système dans la glace, ou mieux encore dans un mélange réfrigérant à —5° environ. Le sulfocyanure d'argent achève alors de se précipiter et le liquide se décolore en général complètement au bout d'une heure ou deux. Si tel est le cas, on y ajoute *une* goutte de réactif. On

aboutit en général à une légère coloration permanente. Parfois le liquide se décolore encore. Une nouvelle goutte est alors nécessaire. Connaissant le poids moyen des gouttes de liqueur, on détermine avec une très bonne approximation le poids de réactif ainsi ajouté.

La coloration rosée permanente étant obtenue, le problème consiste enfin à estimer l'excès de sulfocyanure auquel elle correspond. Avec de l'habitude, on y arrive avec une incertitude possible de 1-2 centigrammes de liqueur au plus. Cette estimation est d'ailleurs grandement facilitée si le titrage est effectué à 2 ou 3 exemplaires. Les divers liquides se servent alors mutuellement de terme de comparaison.

Cette méthode fournit des résultats exacts et concordants à quelques dix-millièmes près en valeur relative. Une fois la méthode et les appareils bien au point, je me suis limité à deux exemplaires pour chaque dosage afin de pouvoir apporter un plus grand soin à chacun d'eux. Dans le cas le plus fréquent, l'écart entre les deux résultats est de l'ordre de deux dix-millièmes. Occasionnellement, il atteint l'ordre de grandeur de cinq dix-millièmes. S'il dépasse cette valeur, on peut admettre qu'il y a eu accident. En travaillant sur des quantités plus considérables, par exemple sur 150-200 g., comme GÜNTELBERG (8) l'a fait, il serait possible d'obtenir des résultats plus concordants encore. Il est probable, en effet, que les diverses causes d'erreur ne se font pas sentir proportionnellement aux quantités de liquide mises en jeu. De toute manière, il faut éviter avec le plus grand soin, non seulement les déperditions de substance, mais aussi les changements de titre ou de poids par évaporation.

Enfin, pour pratiquer la méthode dans les meilleures conditions, il est bon de connaître approximativement déjà le titre de la solution étudiée. En procédant, ici encore, par pesées, l'on tire de l'acidimétrie ordinaire des résultats rapides et précis.

Pour contrôler l'exactitude de la méthode, j'ai commencé par comparer à plusieurs reprises la liqueur de nitrate d'argent à une solution de chlorure de potassium préparée par pesée directe. Le chlorure de potassium est pesé tout à fait sec. Selon les indications de OSTWALD-LUTHER (26), l'équivalent adopté est égal à 74,55 au lieu de 74,58, la substance étant pesée dans l'air avec des poids de laiton. Dans les débuts, la liqueur de nitrate d'argent, comparée à celle de chlorure de potassium, présentait facilement un titre inférieur à la valeur réelle, telle qu'elle résulte des pesées. L'insuffisance peut atteindre 3 %, c'est-à-dire un ordre de grandeur déjà considérable dans les conditions où nous travaillons. Elle peut provenir en partie de l'adsorption d'ions argent par le précipité, *d'où les lavages*

répétés à chaud, en milieu nitrique et la décantation des liquides à l'exclusion de tout filtrage.

Mais il paraît *essentiel aussi que la liqueur de nitrate d'argent contienne une petite quantité d'acide nitrique.* Sans cela, elle ne tarde pas, semble-t-il, à changer de titre de manière sensible. C'est du moins ce qui ressort nettement d'une expérience comme celle-ci : deux liqueurs de nitrate d'argent, préparées dans les mêmes conditions, l'une sans acide, l'autre avec une petite quantité, sont comparées à une même liqueur de chlorure de potassium. La première solution présente, en moyenne, un titre inférieur de 1,4 % à la valeur calculée. La deuxième, par contre, s'accorde avec le calcul à la précision près de la méthode. L'expérience aurait été plus concluante encore, si les deux solutions avaient été préparées un peu plus longtemps avant l'opération.

Remarquons enfin, qu'avec un peu d'habitude, les méthodes volumétriques, pratiquées par pesée, ne prennent guère plus de temps que la volumétrie classique, tout en donnant des résultats très supérieurs.

L'ÉLECTRODE AU CHLORURE D'ARGENT.

Généralités. — L'électrode au chlorure d'argent est, comme beaucoup d'autres, une électrode de « deuxième espèce » : le corps simple qui échange des ions avec la solution ne se trouve pas à l'état élémentaire, mais sous la forme d'un de ses composés, en général peu soluble. L'échange d'ions avec la solution n'est plus alors simplement un phénomène physique, mais s'accompagne d'une réaction chimique :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag + (+) + Cl^{-}$$

le symbole (+) représentant « l'élément de charge positive » mis à découvert par le départ d'une charge négative.

Pour que le potentiel de l'électrode soit bien défini, l'argent et son chlorure devront être en contact intime et continu entre eux et avec la solution qui les baigne. Cette condition primordiale étant satisfaite, on cherchera autant que possible à réaliser des électrodes maniables et de faible encombrement.

L'argent et son chlorure se présentent sous plusieurs formes nettement différentes suivant leur préparation. Mentionnons à ce sujet l'importante étude de MAZEE (27). A la suite des travaux de RANDALL et YOUNG (10), de GERKE (28), de BRÖNSTED (29), de JAHN (30), de HARNED et BRUMBAUGH (31), de HARNED et FLEYSCHER (32), de HARNED et SWINDELLS (33), de SCATCHARD (9), de LINHART (34), de NOYES et ELLIS (21), de LEWIS (35) et de MAC-INNES et PARKER (36), MAZEE pré-

pare et compare entre elles différentes formes du métal, puis de son chlorure, pour associer enfin deux à deux les diverses formes de métal à celles de chlorure.

Argent métallique. — MAZEE admet que les différentes formes d'argent sont caractérisées chacune par une certaine énergie libre, proportionnelle à la « pression de dissolution des ions » dans le métal ; plus le réseau cristallin est stable, moins il aura tendance à laisser échapper des ions et moins par conséquent le métal se chargera négativement par rapport à une solution d'ions argent. MAZEE considère quatre types principaux de métal, qu'il dénomme respectivement Ag1, Ag2, Ag3 et Ag4 :

Ag1, finement divisé
Ag2, en gros cristaux } Préparés dans différentes conditions par électrolyse.
Ag3, dépôt mat

Ag4, spongieux et brillant, obtenu par traitement de l'oxyde à 400°-500°.

Les échantillons sont comparés entre eux au moyen de piles du type :

$$Ag\ (X)\ /\ AgNO_3\ 0{,}5\ m\ /\ Ag\ (Y)$$

où le pôle (+) correspond au métal le plus stable. Les f.é.m. ainsi mesurées ont un caractère de netteté et de reproductibilité qui permet de faire un véritable classement des différentes formes de métal. Un recuit à 400°-500° abolit en général les différences de potentiel, mais laisse invariable celui d'Ag2, le potentiel de ce dernier métal restant supérieur de 0,8 mv à celui des autres modifications. *Ag2 apparaît ainsi nettement comme la forme la plus stable.*

Chlorure d'argent. — MAZEE compare le chlorure précipité (AgCl1), le chlorure électrolytique (AgCl2), le chlorure tiré de $Ag(NH_3)_2\,Cl$ (AgCl3) et finalement le sel fondu (AgCl4) en introduisant le sel à examiner, AgCl(X), dans des piles de la forme :

$$(+)\ Hg\ .\ Hg_2\,Cl_2\ /\ sol.\ KCl\ /\ AgCl\ (X)\ .\ Ag\ (-)$$

Les f.é.m. de ces piles présentant des différences atteignant 3 mv, le chlorure le moins soluble étant compris dans l'électrode à AgCl1 . Ag la plus négative. De ce classement, il résulte que AgCl2 est la plus soluble et AgCl4 la moins soluble des formes de chlorure d'argent examinées.

Remarque très importante: si l'on compare entre eux des échantillons différents d'une même forme, soit d'argent, soit de son chlorure, on trouve dans tous les cas une différence de *potentiel égale à zéro.* Il est donc permis de conclure avec sécurité que l'argent et son chlorure, préparés d'une manière bien définie, donneront des résultats reproductibles. Dans le choix des matériaux, nous pourrons donc nous laisser guider uniquement par des considérations d'ordre pratique.

Préparation de l'électrode à chlorure d'argent. — GERKE (28) associe de l'argent finement divisé à du chlorure précipité. Ce procédé rappelle beaucoup la préparation de l'électrode au calomel. NOYES et ELLIS (21), puis GÜNTELBERG (8), argentent électrolytiquement, dans un bain d'argentocyanure de potassium, un fil de platine enroulé en hélice. Ce fil servira d'armature à une masse d'argent spongieux obtenu par réduction de l'oxyde. Le métal est chloruré électrolytiquement. Ces masses d'argent poreux, recouvertes d'une couche mince et continue de chlorure, doivent assurer dans les meilleures conditions le jeu de l'équilibre mentionné plus haut. Très maniables et peu encombrantes, elles sont facilement préparées en série. C'est ce type d'électrodes qui a été adopté ici, moyennant différentes modifications.

La première a consisté à remplacer le platine par un fil d'argent vierge. Le fil métallique, décapé à l'acide nitrique, était, lui aussi, argenté au bain d'argentocyanure. Le complexe était préparé sous forme cristalline par la méthode de BROWN (37). Par la suite, l'expérience m'a prouvé que ce traitement du fil d'argent était entièrement inutile. Sans argenture, le fil d'argent vierge, tel qu'il est fourni par le commerce des métaux précieux, a conduit à des résultats au moins aussi bons. Le dépôt électrolytique d'argent a donc été définitivement abandonné. J'ai adopté le mode opératoire considérablement allégé que voici :

Mode opératoire. — Quatre brins de 6 cm. de longueur sont prélevés sur un fil d'argent vierge de 0,6 mm. de diamètre. Le métal est rendu plus souple par un premier recuit d'une journée au four électrique à 400°-500°. Les fils sont recourbés alors à une extrémité en forme de crochets juste assez grands pour permettre leur suspension à un fil de platine de même diamètre. Les quatre fils sont ensuite bobinés en spires jointives de 3 mm. de diamètre extérieur, et les spires allongées des deux tiers environ par étirement. Délicatement décapés à l'acide nitrique étendu, recuits à nouveau,

les fils sont soigneusement enduits de pâte d'oxyde d'argent, le crochet restant seul découvert. L'oxyde a été précipité d'une solution diluée de nitrate par addition de soude caustique, lavé abondamment puis essoré à la trompe jusqu'à la consistance voulue. Les électrodes en préparation sont lentement séchées à l'étuve, puis soumises à 450°-500° pendant 18-20 heures. L'oxyde est alors transformé en une masse blanche, brillante et poreuse d'argent métallique. Le plus souvent, le métal présente de larges fissures. On renouvelle alors l'application d'oxyde et l'on répète le traitement jusqu'à l'obtention d'un métal d'aspect tout à fait uni.

Les masses métalliques ainsi obtenues sont maintenant accrochées aux fils de platine qui leur servent de support dans la cellule, et les crochets fermement serrés sur place. Les électrodes sont ensuite chlorurées électrolytiquement avec un débit de 4 ma par unité pendant 5 heures dans un acide chlorhydrique de molarité 0,75. Une trace de nitrate d'argent, ajouté de temps à autre au liquide, y maintient en suspension un léger voile de chlorure. La cathode est un long fil de platine, de forme circulaire, faisant le tour du fond du bécher utilisé. La partie verticale du fil est contenue dans un petit tube isolant, laissant le champ bien symétrique au sein du liquide. On travaillera de préférence avec un éclairage atténué.

Les électrodes ainsi préparées sont introduites, à la température constante de 20° dans un échantillon de la solution chlorhydrique à l'étude. Celui-ci devra préalablement être en équilibre de saturation de chlorure d'argent à cette température et rester toujours en contact avec un abondant échantillon de ce sel. En renouvelant de temps à autre, à 20°, le liquide saturé, on permet aux électrodes d'atteindre, à cette température, leur équilibre de diffusion avec la solution, et, par conséquent, leur équilibre de potentiel. Les mêmes précautions doivent être observées lorsque les électrodes sont transférées d'un milieu dans un autre de molarité différente. Placées dans une solution non saturée de chlorure, les électrodes se détériorent rapidement par dissolution et ne tardent pas à présenter des écarts considérables de potentiel. Comme sel saturant, j'ai naturellement adopté le chlorure électrolytique, préparé, comme celui des électrodes, par traitement anodique d'un grand nombre de masses d'argent spongieux, identique à celui des électrodes. L'opération est poursuivie, sous une tension sans cesse accrue, jusqu'à ce que le courant ne passe plus que difficilement. Le dépôt de chlorure peut alors atteindre une épaisseur de l'ordre du millimètre.

L'expérience m'a montré que pour atteindre leur potentiel d'équilibre, les électrodes doivent rester au moins deux à trois jours en contact avec une solution donnée. Moyennant cette précaution, les écarts présentés par leurs potentiels ne dépassent guère quelques centièmes de mv. Dans certains cas, la concordance est complète à la sensibilité près des appareils de mesure.

L'ÉLECTRODE A HYDROGÈNE.

La préparation de l'électrode à hydrogène est considérée d'habitude comme une opération classique. Elle soulève néanmoins certaines difficultés qui tiennent au traitement préliminaire de la surface à platiner aussi bien qu'aux conditions d'électrolyse. La bibliographie offre à ce sujet, sous la plume de différents auteurs, des avis parfois très divers. Une étude systématique du sujet a donc paru opportune.

Malgré de multiples précautions, les platinages exécutés au début de ce travail présentaient tous des dégradés, voire même des discontinuités. C'est ici qu'intervient, pensons-nous, le traitement préliminaire de la surface à platiner.

Traitement préliminaire de la surface. — Avant de soumettre la lame de platine aux traitements acides ordinaires, BRITTON (38) prescrit de la passer à la poudre d'émeri humide et très fine, puis de la polir à fond avec un agitateur de verre soigneusement arrondi. MÜLLER (39) recommande par contre de la frotter au sable fin. HARNED (40) indique l'usage de papier d'émeri fin. Quoi qu'il en soit, on ne saurait trop insister, comme CLARK (41) le fait, pour que la surface à platiner soit de la plus grande propreté.

J'ai adopté avec un bon résultat la solution consistant à arrondir très légèrement les arêtes des lames neuves au moyen d'une baguette de verre. D'autre part j'ai frotté longuement toute la surface à platiner au papier d'émeri « triple-zéro ». Le noir de platine semble en effet adhérer le mieux à une surface bien nette, même si elle n'est pas finement polie. Un traitement de choix consisterait alors à chauffer la lame au rouge au moyen du chalumeau ; cela est malheureusement exclu, à cause de la soudure avec le verre. La même considération empêche tout traitement à plus de 50°. J'ai donc décapé la lame de platine, à cette température, au moyen de l'eau régale, pour la traiter ensuite à l'acide nitrique concentré. Puis, après l'avoir rincée, je l'ai soumise, comme M. GUÉRON (42) me l'a recommandé, à une solution de bisulfite de soude à 5-10 %. Ce dernier traitement a toujours un excellent résultat. Ces différentes opérations devraient se faire de préférence à l'ébullition. La nécessité de ne pas dépasser la température de 50° environ conduit tout naturellement à les prolonger quelque peu. Chaque fois qu'il est nécessaire de platiner les électrodes à neuf, celles-ci sont soigneusement débarrassées de la couche de noir de platine par action de l'eau régale. Suivent alors à nouveau les traitements à l'acide nitrique et au bisulfite de soude.

Densité de courant et durée d'électrolyse. — Le régime de courant adopté est de 80 milliampères pour des lames de platine de 4 cm² chacune de surface totale (deux faces de 2 cm² environ). La densité de courant est alors voisine de 20 milliampères par cm². D'après HEVESY et SOMIYA (43), celle-ci peut être comprise entre 10 et 30 milliampères par cm². La durée d'électrolyse a toujours été de 3 minutes dans les conditions qui viennent d'être indiquées. L'opération est effectuée avec le dispositif précédemment décrit à propos de la chloruration des électrodes.

Composition du bain de platinage. — Ce dernier facteur a une importance capitale. Ici encore on trouve, dans la bibliographie, des avis très divers. Certains auteurs recommandent l'addition d'acétate de plomb au bain de platinage. GÜNTELBERG n'attache pas une grande importance à la présence de plomb, les résultats obtenus étant les mêmes en présence ou en l'absence de celui-ci. A la suite de BEANS et HAMMET (44), GÜNTELBERG recommande simplement de ne pas purifier l'acide chloroplatinique utilisé. Pour ELLIS (45), l'addition d'acétate de plomb doit être évitée. Tel est aussi l'avis de GUÉRON (42). D'autres auteurs, comme SCATCHARD (9), HARNED (46), HARNED et EHLERS (47), RANDALL et YOUNG (10), AKERLÖF et TEARE (19) ne se prononcent pas.

Mentionnons encore ici que le noir de platine, avec ou sans plomb, n'est pas le seul catalyseur possible pour l'électrode à hydrogène. NONHEBEL (48) utilise une électrode d'or recouverte d'iridium. LINHART (34), LEWIS, BRIGHTON et SEBASTIAN (49) recourent aussi au dépôt d'iridium.

J'ai commencé par expérimenter sur une solution de 1 g. d'acide chloroplatinique du commerce dans 100 g. d'eau. Le dépôt n'étant pas adhérent, tout se passait comme si la solution subissait une sorte de réduction dans la masse. Un deuxième échantillon a donné un dépôt adhérent, mais brunâtre et sans grande valeur. Puis ce fut une longue et infructueuse tentative pour traiter des déchets de platine. Le métal, probablement très iridié, se révéla presque indéfiniment réfractaire à l'eau régale nitrique et donna finalement un produit médiocre, contenant peut-être le complexe $PtCl_4 . 2NOCl$ (v. PASCAL, 50). J'ai recouru finalement à une méthode suggérée par M. GUÉRON et consistant à faire dissoudre de la mousse de platine par de l'eau régale au peroxyde d'hydrogène.

Trois à cinq grammes de mousse sont introduits dans un erlenmeyer. On y ajoute 100-150 g. d'acide chlorhydrique concentré, puis,

à petites doses successives, du peroxyde d'hydrogène à 40 %. La masse en réaction est agitée régulièrement, si possible à la lumière solaire. Le métal une fois dissous, le liquide est introduit dans une capsule en porcelaine et évaporé jusqu'à consistance huileuse au bain-marie à vapeur. On le reprend alors par de l'eau pure et on l'évapore à nouveau. Au bout de trois à quatre traitements de ce genre, on peut admettre que l'élimination du chlore et de l'acide chlorhydrique est complète. Après la dernière évaporation, le produit est étendu jusqu'à une concentration aussi voisine que possible de 3 % et conservé sous cette forme.

Cette solution, utilisée telle quelle comme bain de platinage, donne un dépôt compact, de couleur claire, très éloigné du « noir » désiré et se rapprochant peut-être davantage du platinage brillant. C'est alors que j'ai recouru aux données de LUMMER et KURLBAUM, confirmées par l'étude plus récente de HÉVÉSY et SOMIYA (43). A la suite d'une étude méthodique, ces différents auteurs concluent pour le bain de platinage, à la composition suivante : 1 partie d'acide chloroplatinique et 0,008 partie d'acétate de plomb pour 30 parties d'eau. Ce bain m'a donné, invariablement, moyennant les précautions voulues, un excellent dépôt, adhérent, noir et velouté. La proportion de plomb doit rester aussi voisine que possible de la valeur indiquée. Comme elle est plus forte dans le noir que dans le bain, on rétablit sa composition en y ajoutant de temps à autre une faible trace d'acétate : une goutte de solution à 1 % dans 50 cc de solution platinante. (Ne pas oublier de bien agiter le bain avant chaque platinage).

Le peroxyde d'hydrogène étant une solution assez mal définie, signalons enfin pour la préparation de l'acide chloroplatinique, la méthode de DITTMAR et MAC-ARTHUR (51) : elle consiste à faire digérer de la mousse de platine par de l'acide chlorhydrique dans une atmosphère de chlore. La mousse de platine du commerce pouvant être de très bonne qualité ce mode de préparation doit donner un produit correspondant exclusivement à la formule H_2PtCl_6. C'est peut-être d'ailleurs le seul.

Toutes nos observations sont venues confirmer les données de LUMMER et KURLBAUM et de HEVESY et SOMIYA, dont les conclusions en matière de densité de courant et de bain de platinage peuvent sans doute être considérées comme classiques.

Mise en service de l'électrode. — De suite après le platinage, les électrodes sont rincées abondamment, puis séjournent plusieurs heures dans de l'eau de conductivité que l'on renouvelle plusieurs fois. On les met ensuite en contact avec un échantillon de la solution à l'étude. Le liquide est renouvelé quatre ou cinq fois à une vingtaine de minutes d'intervalle. Les électrodes se trouvent alors très approximativement en équilibre de diffusion avec lui. Introduites dans

la cellule, elles peuvent maintenant se saturer d'hydrogène. Un débit très favorable est celui qui correspond à 2 ampères environ du courant d'électrolyse. La fuite du gaz à l'extérieur s'effectue par un orifice capillaire fin (0,4 mm. de diamètre au plus) sans occasionner de surpression dans la cellule. Au début cependant, cette dernière était le siège de surpressions atteignant progressivement 10 cm. d'eau pour cesser ensuite brusquement. L'obstruction de l'orifice capillaire étant imputable à des gouttelettes de solution, j'ai maintenu ce dernier, entouré d'ouate, à 60°-70° avec un excellent résultat. Un cylindre de laiton de 9 mm. environ de diamètre, parcouru longitudinalement par quelques dizaines d'ampères (sous basse tension), a rendu pour cela les meilleurs services.

Moyennant les précautions qui viennent d'être exposées, les électrodes à hydrogène, toujours au nombre de deux, concordent, dans la règle, à moins de 10^{-5} volt près ; leurs potentiels présentent le plus souvent un écart imperceptible, alors que la sensibilité de l'appareil de zéro permet de déceler à coup sûr une différence de potentiel de l'ordre de 10^{-5} volt. L'équilibre est atteint, dans la règle, au bout d'une heure et demie à deux heures de passage du courant d'hydrogène. Dans les milieux chlorhydriques de molarité supérieure à 4 ou 5, les électrodes à hydrogène ont une durée de fonctionnement relativement courte et cela d'autant plus que les solutions sont plus concentrées. Il faut donc pouvoir atteindre l'équilibre très rapidement, afin de l'observer dans de bonnes conditions.

Pour cela, les électrodes, après platinage à nouveau et traitement à l'eau de conductivité, sont rincées rapidement et abondamment avec un échantillon de solution à l'étude. L'idée m'est venue de polariser cathodiquement les électrodes dans un nouvel échantillon de cette même solution et de les soumettre à une électrolyse suffisamment intense pour dégager de l'hydrogène sur toute la surface de l'électrode. Pendant les premières secondes, le dégagement est à peine visible, la presque totalité de celui-ci étant adsorbée par le noir de platine. A la suite de cette opération, les électrodes paraissent bien être, non seulement saturées d'hydrogène, mais aussi en équilibre de diffusion avec la solution. Introduites dans un milieu liquide déjà préalablement saturé d'hydrogène, elles atteignent leur potentiel d'équilibre au bout d'un quart d'heure à vingt minutes de passage de courant gazeux. Aux concentrations élevées, la durée de l'équilibre est très variable et peut aller de quelques minutes à un quart d'heure ou plus. Si cette durée est trop courte pour permettre la mesure, force est de recommencer l'opération par le début. Mais l'équilibre étant réalisé, les électrodes concordent couramment à moins de 10^{-5} volt près dans les solutions les plus concentrées. En fait, elles ne présentent pas de différence de potentiel perceptible.

Il va sans dire que cette méthode de saturation électrolytique ne s'adresse pas uniquement aux milieux très concentrés, mais qu'elle est d'une application tout à fait générale. Signalons que certains auteurs préfèrent effectuer cette saturation dans une solution étendue d'acide sulfurique.

La cellule électrolytique.

La cellule électrolytique adoptée pour ce travail comprend un vase en forme de H, assez semblable à celui qu'ont utilisé Noyes et Ellis (21). La figure 1 représente l'ensemble de la

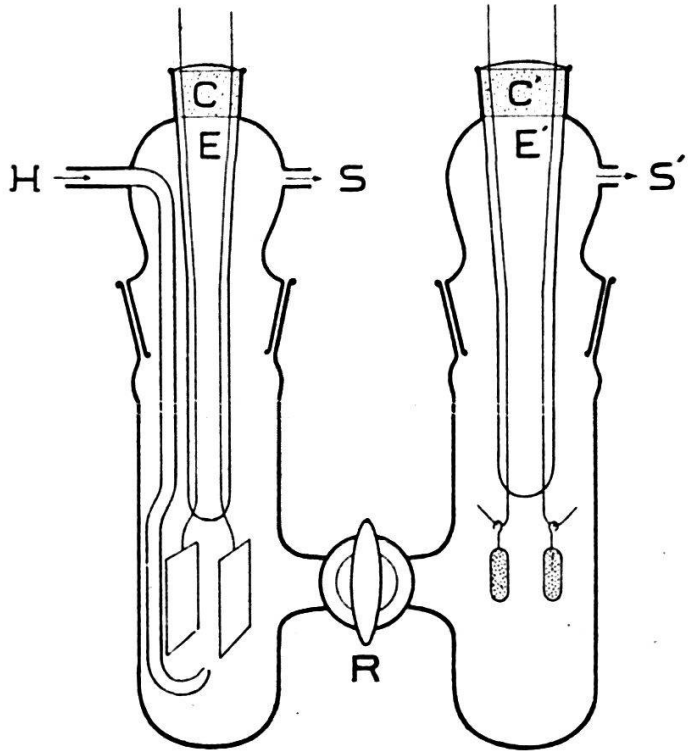

Fig. 1. — Cellule B.
La cellule A est identique, mais ne possède pas de robinet à sa partie transversale (Echelle : 1 : 2).

cellule installée dans le vase B. Celui-ci comprend un fort robinet intercalé sur sa partie transversale et permet ainsi d'isoler à volonté le compartiment des électrodes à hydrogène de celui des électrodes au chlorure d'argent. Dans la suite, nous conviendrons d'utiliser le nom de cellule A ou de cellule B suivant le vase dans lequel la cellule est installée. Le vase A est identique au vase B, à cela près qu'il ne comporte pas de robinet sur sa partie transversale.

La cellule comporte deux bouchons, qui s'adaptent à chacune de ses deux branches au moyen de rodages soigneusement exécutés. Ces derniers ne seront jamais vaselinés. L'étanchéité sera assurée par un simple paraffinage extérieur. Les deux bouchons peuvent être installés à volonté, soit dans le vase A, soit dans le vase B. L'un des bouchons porte les 2 électrodes à hydrogène. Quatre fils de platine, scellés de même dans l'autre bouchon, servent de support aux électrodes à chlorure d'argent. Pour alléger le dessin, il n'a été représenté que deux de ces quatre électrodes. L'isolation des fils à l'intérieur des bouchons a fait l'objet des précautions suivantes : en E et E', les fils sont insérés dans de fins tubes de verre (non figurés), afin d'écarter au maximum toute possibilité de contact. Les deux enceintes E et E', lavées à l'eau distillée et séchées à fond, sont bouchées en C et C' au moyen de bouchons de caoutchouc. De petites entailles au rasoir, sur les bords des bouchons, assurent le passage des fils métalliques. Les bouchons étant bien en place, un paraffinage à chaud complète l'isolation et empêche en même temps toute rentrée d'humidité.

Le bouchon qui supporte les électrodes à hydrogène comprend en même temps l'entrée et la sortie du gaz. L'hydrogène, préparé comme il a été indiqué plus haut, pénètre dans la cellule par la tubulure H, barbote dans le liquide et s'échappe par la sortie S, dans les conditions indiquées p. 254 et 255. Le bouchon supportant les électrodes à chlorure d'argent est muni, lui aussi, en S', d'une sortie semblable à S. L'entrée H de l'hydrogène et les sorties S et S' sont munies de robinets qui permettent, le cas échéant, d'isoler complètement la cellule.

Deux auxiliaires indispensables méritent d'être mentionnés : il s'agit de deux godets rappelant, par leur forme et leurs dimensions, les parties verticales de la cellule. Ils sont rodés, l'un avec le bouchon des électrodes à hydrogène, l'autre avec celui des électrodes à chlorure d'argent. Ils permettent ainsi de mettre les électrodes, une fois préparées, en contact avec des échantillons de la solution qu'elles rencontreront dans la cellule. Pendant ce temps, cette dernière peut être bouchée hermétiquement au moyen de deux bouchons de liège longuement paraffinés à chaud et scellés sur place à la paraffine.

Les pièces polaires de la pile sont disposées sur une plaque d'ébonite dépolie à la lime. Des entailles à la scie, pratiquées entre les pièces polaires, augmentent encore l'isolation. Enfin, la poussière, agent conducteur, a été écartée le plus possible.

Les appareils de mesure.

Les mesures de forces électromotrices ont été effectuées, par la méthode d'opposition, au moyen du potentiomètre « Cambridge » N° 44975. L'appareil est gradué de deux dixièmes en deux dixièmes de millivolt. En estimant à un dixième près l'intervalle entre deux traits consécutifs, l'on peut compter sur

une approximation de $\pm 0{,}2.10^{-4}$ volt. A la rigueur, l'appareil de zéro permettrait, comme nous le verrons, de confirmer l'interpolation. Le potentiomètre est associé à deux piles étalon « Cambridge » groupées dans le même boîtier N° L. 57117, et prises indifféremment comme référence.

L'appareil de zéro est un galvanomètre sensible à 10^{-9} ampère et d'une résistance intérieure de quelques centaines d'ohms. Avec un millier d'ohms de shunt, l'appareil s'amortit très rapidement. La sensibilité, peu affectée par le shunt, reste suffisante pour permettre de déceler nettement une différence de potentiel de l'ordre de 10^{-5} volt appliquée aux bornes du potentiomètre. Le circuit du galvanomètre comprend une résistance que l'on peut faire varier de 2.10^{6} à 10^{3} ohms avec un nombre suffisant de valeurs intermédiaires. Avant d'entreprendre l'équilibrage du potentiomètre, on porte cette résistance au maximum de sa valeur. On fait diminuer la résistance à mesure que l'on approche de l'équilibre, en prenant bien garde cependant que les déplacements du spot ne dépassent jamais un cm. au maximum, c'est-à-dire une valeur juste suffisante pour donner leur indication. Le circuit du galvanomètre n'étant fermé chaque fois qu'un temps très court, le débit de la pile-étalon ou de la pile étudiée se réduit à une quantité minime.

Pour limiter les effets possibles des courants vagabonds, signalés par WHITE (52), j'ai posé le potentiomètre et ses annexes, bien isolés, sur des plaques métalliques. Ces dernières sont reliées entre elles par de gros conducteurs en cuivre. Les contacts sont soudés. Les appareils de mesure sont ainsi tous placés sur une surface équipotentielle électrique. J'ai cherché à y faire participer le thermostat, mais pour rendre l'eau suffisamment conductrice, il eût fallu y dissoudre passablement de sel. J'y ai donc renoncé, mais ai voué un soin particulier à l'isolation de la cellule. Il va sans dire que les appareils ont été le plus possible protégés de la poussière. Le potentiomètre a aussi été dans une certaine mesure mis à l'abri de la lumière, celle-ci rendant l'ébonite superficiellement conductrice.

Malgré ces diverses précautions, certaines complications d'appareillage ont accompagné les mesures jusqu'au bout. Le circuit de la pile-étalon doit comprendre, à l'intérieur du potentiomètre, une résistance exactement égale à 10,183 ohms. L'observation de l'appareil a révélé qu'elle était en réalité de 10,182 ohms ou légèrement inférieure. En gros, nous retrancherons un dix-millième en valeur relative de toutes les données fournies par cet appareil. On n'oubliera pas pour autant de multiplier les résultats ainsi corrigés par E/1,0183 lorsque la f.é.m. de référence E diffère de 1,0183 volt.

D'autre part, on peut regretter que le vernier de tarage du potentiomètre ait une sensibilité bien inférieure au vernier de mesure.

Si prudemment que l'on procède, on n'arrive pas, et de loin, à équilibrer convenablement l'appareil. Je lui ai donc adjoint, dans le circuit des accumulateurs, une résistance variable auxiliaire, sous la forme d'un barreau de gros fil résistant. Un contact mobile sur ce dernier permet enfin d'obtenir un équilibrage complet de l'appareil.

Cet équilibre ne dure en général pas longtemps. Il faut continuellement le vérifier et le rétablir en raison du manque de stabilité de l'accumulateur. Même en le sélectionnant parmi plusieurs autres, il n'est pas facile de trouver d'accumulateur vraiment stable. Malgré un débit minime, la f.é.m. varie à chaque instant par sauts brusques et désordonnés. J'ai pris alors deux accumulateurs de 40 à 50 a.-h. chacun, choisis parmi les meilleurs du laboratoire et les ai montés une fois pour toutes en parallèle. Dans une certaine mesure, ils doivent absorber les variations de f.é.m. l'un de l'autre. Mais surtout, ils sont soumis, *sur place,* toujours en parallèle, à une charge très lente : dix à quinze jours de suite avec quelques dixièmes d'ampères. Trois jours avant les mesures, ils sont reliés au potentiomètre. Le débit, de l'ordre de 80 ma., est maintenu sans aucune interruption pendant toute une série de mesures, soit pendant dix à quinze jours s'il le faut. Malgré des soubresauts occasionnels, les accumulateurs offrent alors un régime de f.é.m. suffisamment stable pour permettre des mesures satisfaisantes. Il n'en faut pas moins toujours, avant et après chaque mesure, vérifier l'équilibre de l'appareil.

Les mesures de forces électromotrices.

Généralités. — Une première série de mesures de f.é.m. a été effectuée dans la cellule A sur des solutions chlorhydriques de molarités exactement égales à 1, 4, 7 et 10. Ces solutions n'ayant pas été préalablement saturées de chlorure d'argent, les électrodes à chlorure d'argent ont eu une stabilité très éphémère. Néanmoins ces premières valeurs ont donné une excellente approximation de celles qui devaient être obtenues plus tard.

Dans la suite, le logarithme de l'intervalle de molarité compris entre 1 et 4 a été divisé en trois parties approximativement égales ; de même, les deux intervalles de 4 à 7 et de 7 à 10 ont été divisés logarithmiquement en deux parties de même ordre de grandeur. En raison de la difficulté de manipuler, sans en altérer le titre, des solutions de molarité donnée, j'ai préparé une seule solution d'un titre déterminé à l'avance : la solution de molarité 1. Les autres solutions ont été préparées avec des molarités approximativement égales à 1,7, 2,6, 3,9, 5,5, 6,9, 8,2 et 10. Pour ces dernières solutions, la détermination exacte de la molarité a été faite à la suite des mesures de f.é.m.

Les mesures de potentiels effectuées sur des solutions de molarités comprises entre 1 et 4 ont été exécutées au moyen de la cellule A, soit *avec un liquide saturé de chlorure d'argent au voisinage des électrodes à chlorure d'argent et au voisinage de celles à hydrogène.* A des molarités supérieures, les mesures n'ont plus été possibles avec cette cellule. C'est alors que le vase B a été réalisé. Cette deuxième série de mesures a donc été effectuée *avec des électrodes à hydrogène en contact avec un liquide exempt de chlorure, les électrodes à chlorure d'argent baignant dans un liquide saturé de sel.*

Molarités comprises entre 1 et 4. — La préparation de la cellule A se répartit sur plusieurs jours différents. Cela tient à la nécessité de réaliser parfaitement, d'une part l'équilibre de saturation du liquide en chlorure d'argent électrolytique introduit comme corps de fond ; d'autre part, l'équilibre des électrodes à chlorure d'argent avec la solution ainsi saturée. Nous supposons les électrodes à chlorure d'argent préparées et amenées, comme précédemment décrit, à l'équilibre de diffusion à 20° avec un échantillon de solution saturée. Les électrodes à hydrogène sont prêtes à être platinées. Enfin, l'appareil producteur d'hydrogène est en fonctionnement normal.

Le vase de la cellule est alors garni de la quantité voulue de solution en présence de chlorure d'argent électrolytique. Le sel a été lui-même en contact prolongé avec des échantillons plusieurs fois renouvelés de la solution. Sa présence ne saurait donc modifier le titre du liquide. Pour parer à toute évaporation, le vase est hermétiquement bouché de chaque côté au moyen des bouchons paraffinés mentionnés plus haut. Il est alors maintenu un ou deux jours à 25° environ, et agité de temps à autre. Il est ensuite installé dans le thermostat, où il réalise son équilibre de saturation à cette température. Il n'y a pas lieu de redouter de sursaturation, *l'excès de chlorure se déposant de façon tout à fait visible.* Le liquide étant saturé, les électrodes à chlorure d'argent sont installées dans le vase électrolytique. Ce dernier demeure bouché du côté des électrodes à hydrogène, le tout restant à la température constante de 20°. Les mesures de f.é.m. ont lieu le lendemain si les quatre électrodes à chlorure d'argent concordent entre elles ; sans cela, un ou deux jours plus tard.

Les électrodes à hydrogène sont préparées, comme précédemment décrit, immédiatement avant leur mise en service. Les flacons laveurs compris dans le thermostat ont été garnis de solution à l'étude et purgés par un courant d'hydrogène correspondant à un ampère. Les électrodes prêtes, le bouchon qui les supporte est installé dans la cellule et relié à l'arrivée du gaz. Le courant d'hydrogène correspond désormais à 2,2 ampères.

Primitivement, un dispositif avait été réalisé pour purger la cellule au moyen d'un courant d'azote. D'après GÜNTELBERG (8), il est en effet absolument nécessaire d'expulser les moindres traces d'oxygène. Cela est peut-être vrai en solutions étendues. En solutions de moyennes ou de fortes concentrations, les électrodes à chlorure d'argent ne paraissent guère sensibles à la présence d'oxygène. J'élimine cependant ce dernier au moyen du courant d'hydrogène lui-même en ouvrant alternativement les sorties S et S′ de la cellule à un quart d'heure d'intervalle pendant une heure et demie environ. La sortie S est alors définitivement fermée.

Pendant ce temps, l'on suit, au moyen du potentiomètre, l'évolution de la f.é.m. de la pile. Lorsqu'elle est restée invariable pendant 15 à 20 minutes environ, les électrodes à hydrogène ne présentant plus entre elles de différence de potentiel perceptible, on effectue les mesures de f.é.m. de chacune des quatre électrodes à chlorure d'argent associées à l'une ou l'autre des électrodes à hydrogène. Après les mesures, l'on vérifie que les électrodes à hydrogène sont restées entièrement concordantes. L'opération terminée, l'on peut isoler entièrement la cellule en fermant les robinets en H et en S. La sortie latérale est alors rétablie avec un débit de veilleuse. Sans rien toucher au montage, l'on pourra, le cas échéant, répéter ultérieurement les mesures.

Molarités supérieures à 4. — A l'issue des mesures précédentes (même en solution de molarité 1), la partie immergée des électrodes à hydrogène présente un aspect grisâtre, nettement différent du noir qui subsiste à la partie supérieure. Il est permis de supposer qu'il s'agit là d'un dépôt d'argent, réduit par l'hydrogène naissant. Plus le milieu est concentré, plus le dépôt est rapide et important. Il faut voir là sans doute une des raisons pour lesquelles l'électrode à hydrogène a une durée d'autant plus brève que le liquide est plus concentré. En effet, l'opération aboutit de plus en plus souvent à un échec, et, vers la molarité 4, les électrodes à hydrogène sont mises hors d'usage avant même d'avoir atteint leur potentiel d'équilibre. Malgré toutes les précautions observées et des essais répétés, les mesures demeurent systématiquement impossibles. Il est à noter, par contre, que moyennant les précautions voulues, les électrodes à chlorure d'argent présentent en solutions concentrées des potentiels de plus en plus concordants.

De toute façon, aux molarités égales ou supérieures à 4, il devient absolument nécessaire d'isoler les compartiments des deux groupes d'électrodes. On peut alors faire fonctionner les

électrodes à hydrogène dans une solution chlorhydrique pure, et les électrodes à chlorure d'argent dans un milieu exempt de ce sel. Il va sans dire que dans ces conditions, nous n'avons plus à faire strictement ici à des piles à un liquide, et cela de moins en moins à mesure que la molarité augmente. Mal-

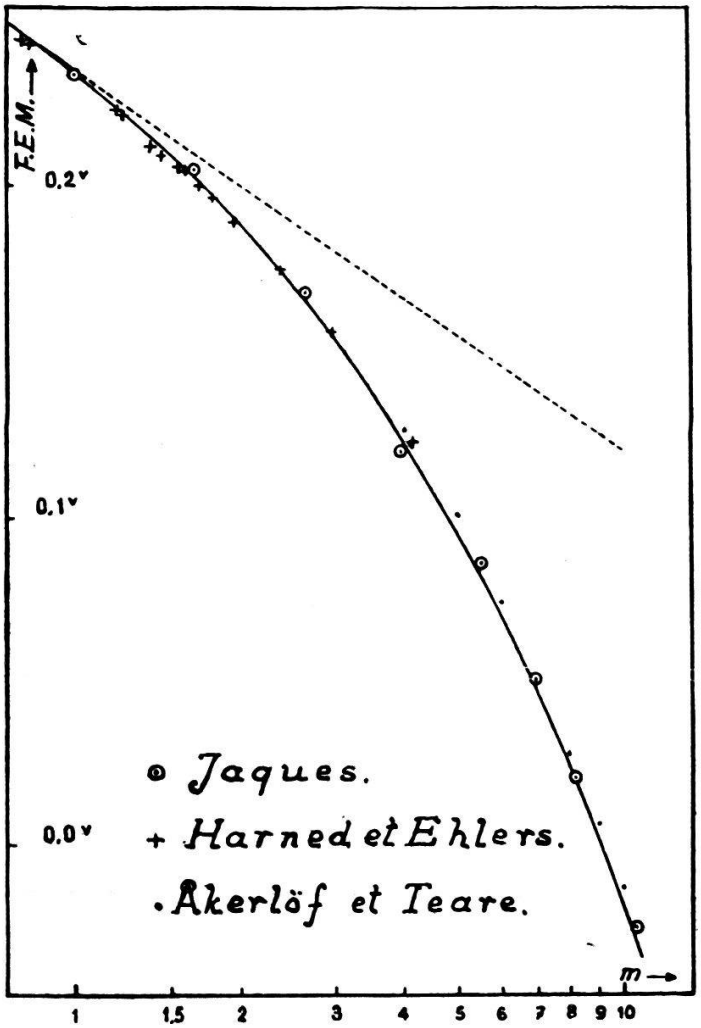

FIG. 2. — F.é.m de la pile $H_2/HCl/AgCl.Ag$ *à 20°* représentée en fonction de la molarité *m* de l'acide chlorhydrique. Le pointillé est le prolongement de la droite expérimentale obtenue par GÜNTELBERG.

gré cela, cette manière de procéder est de toute manière la plus satisfaisante, *car elle exclut tout effet de sel sur l'activité des ions d'hydrogène.*

On procède alors comme suit : Le vase B étant bien sec, le robinet R est vaseliné très légèrement, mais de manière à assurer une étanchéité complète à l'eau. Un abondant échantillon de chlorure d'argent déjà en équilibre de saturation avec la solution à étudier est introduit dans le compartiment voulu. Le robinet R étant ouvert, on intro-

duit la solution chlorhydrique pure *par le compartiment des électrodes à hydrogène.* Comme précédemment, le niveau du liquide doit rester à 5-6 mm. au-dessous de la suspension des électrodes à chlorure d'argent, et, du côté des électrodes à hydrogène, à 2 mm. environ du bord supérieur des lames de platine. Le robinet R est alors immédiatement fermé et paraffiné extérieurement. Le vase, hermétiquement bouché des deux côtés au moyen des bouchons de liège paraffiné, est maintenu pendant deux jours à 25° environ, puis introduit dans le thermostat à 20°. Le mode opératoire est alors à peu de chose près le même qu'auparavant. Les électrodes à hydrogène seront saturées électrolytiquement. Avant de les mettre en place, on mesure une dernière fois les différences éventuelles de potentiel entre les électrodes à chlorure d'argent, le robinet R restant toujours fermé. Sitôt les électrodes à hydrogène en équilibre, l'on mesure sans hâte, mais sans retard, la f.é.m. de la pile entre l'une des électrodes à hydrogène et l'une de celles à chlorure d'argent.

Les résultats des mesures sont portés au tableau I, où m représente comme d'habitude la molarité de l'acide, E(1), E(2), E(3) et E(4) les f.é.m. de chacune des électrodes à chlorure d'argent associées à l'une ou l'autre des électrodes à hydrogène et γ les coefficients d'activité correspondants.

TABLEAU I.

$m \pm 0{,}02$ %	E(1)	E(2)	E(3)	E(4)	$E_{moy.} \pm 2.10^{-5}$ v.	$\gamma \pm 1$ ‰
0,9976	0,235 88	—	93	83	0,235 88	0,8164
1,663	0,206 25	25	25	35	0,206 27	0,8801
2,625	0,168 63	63	63	—	0,168 63	1,1746
3,930	0,119 85	85	85	85	0,119 85	2,066
5,496	0,085 84	79	—	74	0,085 79	2,892
6,882	0,050 25	22	—	22	0,050 23	4,670
8,188	0,022 30	30	30	30	0,022 30	6,822
10,062	—0,025 08	08	08	08	—0,025 08	14,182

Calculs numériques du coefficient d'activité. — Dans le cas des quatre premiers résultats, les calculs ont été faits sans tenir compte d'un effet de sel possible sur l'activité des ions hydrogène.

Pour les quatre derniers, abstraction a provisoirement été faite, soit du potentiel de diffusion de AgCl, soit de l'effet, sur le potentiel des électrodes à chlorure d'argent, du supplément d'ions chlore dû à la présence du chlorure d'argent dissous.

Incertitude sur les valeurs numériques de γ. — Le calcul du coefficient d'activité est fait sur la base de la relation (10) :

$$E = 0{,}22551 - 0{,}11632 \log_{10} \gamma m$$

où E est donné par l'expérience à $\pm 2.10^{-5}$ volt près ; la constante E_0 doit comporter une incertitude au moins égale ; m étant déterminable à $\pm 0{,}02$ % près, nous obtenons :

$$\log_{10} \gamma \, (m \pm 2 \, . \, 10^{-4}) = \frac{(E_0 \pm 2 \, . \, 10^{-5}) - (E \pm 2 \, . \, 10^{-5})}{0{,}11632}$$

d'où il résulte que, *dans le cas le plus favorable, le coefficient d'activité peut être obtenu à 1* $^0/_{00}$ *près.*

Parallèlement à ce travail, HARNED et EHLERS (47), puis AKERLÖF et TEARE (19) ont exécuté, aux molarités élevées de HCl, des mesures de f.é.m. sur une pile du type H_2 / HCl / AgCl . Ag. Dans l'ensemble, nos mesures offrent une excellente concordance avec celles de HARNED et EHLERS. Par contre, les points expérimentaux obtenus par AKERLÖF et TEARE se placent de manière systématique au-dessus de la courbe obtenue ici. Rappelons aussi, pour mémoire, les mesures effectuées, à 25°, par RANDALL et YOUNG (10), également par HAWKINS (11).

DEUXIÈME PARTIE

LA SOLUBILITE DU CHLORURE D'ARGENT DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

GÉNÉRALITÉS [1].

La dissolution du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique est décrite par I. PIERRE (53) qui en fit une observation excellente à l'Ecole des Mines en 1844 déjà. Depuis lors, le phénomène a fait l'objet de plusieurs études dont celles de WHITBY (54), de DITTE (55), de VOGEL (56), de RUYSSEN et VARENNE (57). La mieux faite de ces études paraît être celle de WHITBY qui donne, à 21°, trois valeurs de la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique. Ces résultats, encore assez incertains, ne sauraient suffire à tracer une courbe de solubilité. C'est en 1911 seulement que la question fut reprise par FORBES (58) puis par FORBES et COLE (59), FOR-

[1] Voir PASCAL (63).

BES et ANDEREGG (60). Ces auteurs donnent une série de valeurs de la solubilité, à 25°, du chlorure d'argent, dans des solutions d'acide chlorhydrique et de différents chlorures. Les données de FORBES et de FORBES et COLE se limitent aux moyennes et aux faibles concentrations. D'autre part, le coefficient de température est considérable. Il a donc été estimé opportun de reprendre ici les mesures à 20° et de les étendre aux solutions chlorhydriques de concentrations élevées.

LES MESURES DE SOLUBILITÉ.

La méthode adoptée ici consiste en principe à saturer de chlorure d'argent un poids connu de solution chlorhydrique. Pour déterminer la quantité de chlorure d'argent introduite, on utilise une liqueur de sulfate d'argent d'un titre connu, le nitrate étant exclu en raison de ses propriétés oxydantes. On ajoute la liqueur goutte à goutte jusqu'à *l'opalescence persistante la plus faible qui se puisse observer*. D'après FORBES, auquel nous empruntons le principe de cette méthode, il n'y a pas lieu de craindre une sursaturation du liquide en chlorure d'argent, ni par conséquent, d'ensemencer préalablement le milieu. Cela est vrai sans doute aux concentrations moyennes. Nous verrons les précautions qui s'imposent aux concentrations élevées.

Dans les solutions de molarité inférieure à 0,5, les mesures exigent une technique spéciale et certainement très délicate. L'opalescence, de plus en plus lente à apparaître, est difficile à observer. D'autre part la grandeur à mesurer prend une valeur minime. Comme nous n'avons pas effectué de mesures de forces électromotrices à ces molarités, les mesures de solubilité n'ont pas été poursuivies du côté des grandes dilutions. Il est cependant intéressant de rappeler ici l'étude (néphélométrique) de PINKUS et BERKOLAÏKO (61) portant sur la solubilité à 25° du chlorure d'argent dans les solutions étendues de chlorure de potassium (entre $m = 0$ et $m = 1$ environ). Ces auteurs trouvent qu'à cette température le minimum de solubilité prend la valeur de $8{,}13.10^{-7}$ mol.-gr. par litre dans une solution de chlorure de potassium de normalité 0,0196. Dans les solutions chlorhydriques, la courbe de solubilité devrait prendre une allure analogue. Mais le minimum de solubilité, d'après les travaux de FORBES (58) et ceux, plus récents, de FORBES et COLE (59), ne s'observerait très probablement que dans un acide chlorhydrique de normalité $\sim 0{,}0025$ environ.

D'autre part, en solutions concentrées (à partir de $m = 3$ environ) l'apparition de l'opalescence devient également difficile à observer. Le chlorure d'argent colloïdal se flocule et tend à se précipiter avec une rapidité qui croît avec la concentration du milieu. Il faudrait alors, pour produire une opalescence visible permanente, un excès de liqueur plus grand qu'en solutions diluées. J'ai cherché le plus possible à obtenir deux valeurs concordantes pour chacune des solubilités ainsi étudiées.

La valeur adoptée comme la plus probable est toujours en principe la valeur la plus faible, vu la difficulté d'observer la saturation et la nécessité, pour cela, d'ajouter un excès de réactif. Les valeurs ainsi obtenues de la solubilité du chlorure d'argent donnent en même temps la molarité équivalente de l'acide sulfurique libéré par la double décomposition du sel introduit. Il faudra donc soustraire cette valeur de l'acidité libre totale du milieu pour obtenir l'acidité proprement chlorhydrique et en tenir compte pour le calcul de la molarité. Cette méthode n'a pas permis de poursuivre les mesures de solubilité plus loin que $m = 9$ environ. En effet, le sulfate d'argent est difficilement soluble, et la concentration d'une liqueur titrante de ce sel ne dépasse guère 0,03 équivalent-gramme par 1000 gr. de solution. Cette liqueur, introduite dans un acide chlorhydrique « fumant » de densité 1,19, en abaisse le titre à moins de 7 molécules-grammes par 1,000 gr. de solution, soit $m = 9$ environ, tant il faut de liqueur pour saturer un milieu chlorhydrique aussi concentré. Peut-être est-ce pour cela que l'étude de Forbes s'en est tenue à ce point.

Pour étendre cette étude aux solutions chlorhydriques de molarité supérieure à 9, l'idée m'est venue d'introduire dès lors la majeure partie des ions argent sous forme solide et non plus sous la forme d'une solution. La chose est parfaitement réalisable pratiquement, vu qu'aux concentrations considérées, 300 grammes d'acide absorbent plusieurs centaines de milligrammes d'ions Ag^+. D'autre part la molarité équivalente de l'acide sulfurique libéré par double décomposition ne serait plus négligeable en regard de l'acidité chlorhydrique du milieu. On n'obtiendrait plus alors la solubilité véritable du chlorure d'argent vu que sa valeur numérique serait influencée par l'acide sulfurique présent. J'ai donc préparé du chlorure d'argent par précipitation. Lavé et séché, le sel se présente sous une forme cristalline, un peu photosensible et assez lente à se dissoudre. J'ai eu recours alors à un échantillon d'oxyde d'argent très pur provenant de la préparation des électrodes. L'oxyde, moins réfractaire à la dissolution, est toujours pareil

à lui-même, se laisse bien préparer et facilement pulvériser. La méthode ainsi modifiée permet, moyennant certaines précautions, d'étendre les mesures de solubilité jusqu'aux solutions chlorhydriques saturées.

Modes opératoires.

1. *Concentrations moyennes.* — J'ai pesé le plus souvent une quantité d'acide de l'ordre de deux à trois cents grammes, dans des ballons en pyrex à volumétrie, avec bouchons rodés. La pesée précise de solutions chlorhydriques de toutes concentrations est ainsi rendue possible. D'autre part, les pertes de matière par évaporation sont réduites à un minimum négligeable pendant les heures ou les jours que dure le plus souvent l'opération. Enfin ces récipients se sont montrés faciles à maintenir et à agiter dans le thermostat. Ces pesées de liquide ont été rapportées au vide.

La première partie de l'opération se passe hors du thermostat à une température inférieure à 20°. On ajoute prudemment à la solution chlorhydrique la liqueur de sulfate d'argent jusqu'au voisinage de la saturation dans ces conditions. Quand on traite des solutions chlorhydriques concentrées, il faut faire attention à l'échauffement rapide consécutif à leur grande chaleur de dilution. Dès qu'une ou deux gouttes de liqueur produisent un début d'opalescence dans le liquide, on introduit le ballon dans le thermostat et on l'y maintient deux heures au moins en l'agitant de temps en temps. En atteignant la température de 20°, le liquide retombe en-dessous de son point de saturation. On peut alors observer l'équilibre de saturation dans les meilleures conditions possibles. Peu à peu, une goutte ou deux de liqueur produisent une opalescence visible. Mais au bout d'un moment, et avec une bonne agitation elle disparaît complètement. Quand l'opalescence persiste sans changement pendant cinq à dix minutes malgré une bonne agitation, on peut admettre avec certitude que l'équilibre de saturation est atteint, on pèse alors à nouveau. Moyennant de l'habitude et avec l'aide d'un ou deux témoins, il est possible alors d'estimer à vue l'excès de réactif introduit. Pour les raisons indiquées plus haut, l'opalescence n'est d'ailleurs relativement facile à observer qu'en solutions chlorhydriques de concentrations moyennes. A partir de la molarité 7 déjà on a avantage à adopter la mode opératoire des concentrations élevées.

2. *Concentrations élevées.* — On pèse, dans un tube à essais d'environ 3 cm. de long et de 8 mm. de diamètre le composé d'argent, chlorure ou oxyde, adopté comme réactif. Le tout est introduit dans un ballon jaugé à long col comme ceux précédemment utilisés. L'ensemble est pesé. La solution chlorhydrique est alors ajoutée par quantités progressivement décroissantes jusqu'à ce que le corps de fond ait disparu. Tant que celui-ci se trouve en quantité notable on peut travailler à une température un peu supérieure à 20°. Par contre, la

fin de l'opération se poursuit obligatoirement dans le thermostat à 20°. Une fois l'équilibre de température établi, on ajoute à la solution chlorhydrique la liqueur de sulfate d'argent jusqu'à saturation du milieu en chlorure, exactement comme on procède pour les concentrations moins élevées. Une nouvelle pesée donne par différence

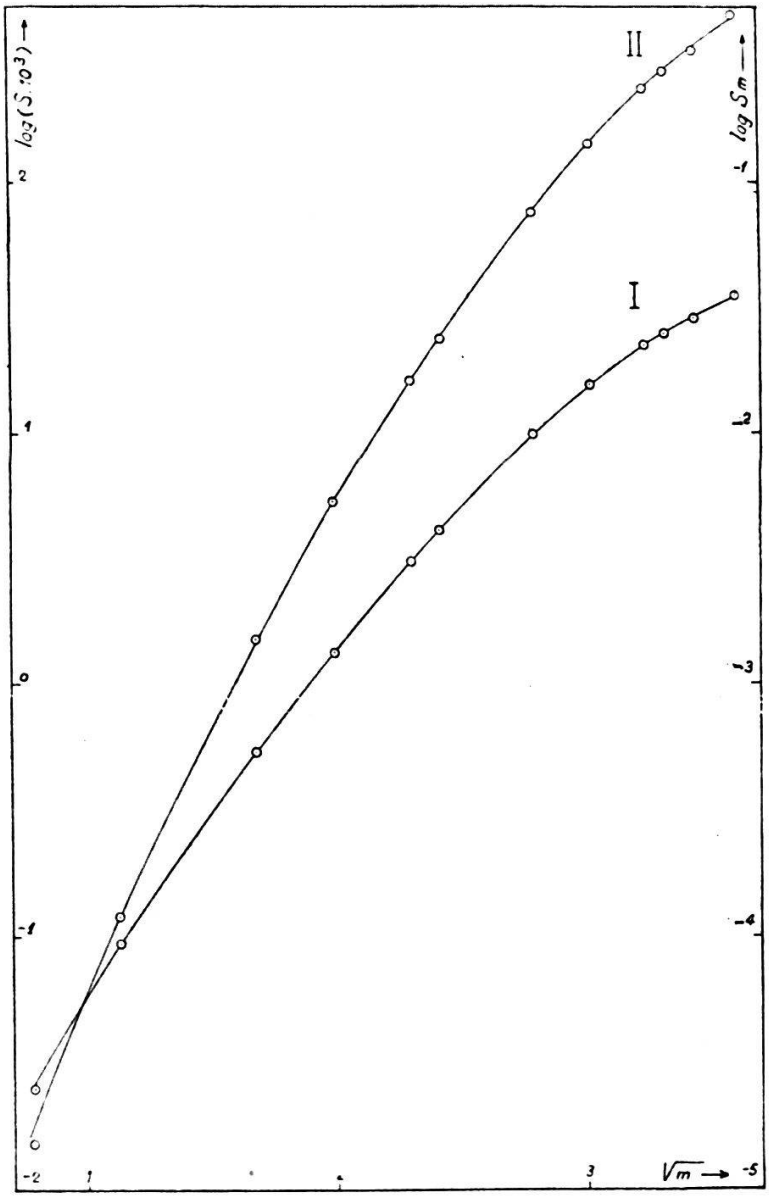

FIG. 3. — I : Courbe de log(S.10³) en fonction de $\sqrt{m}$ à 20°.
II : Courbe de log Sm en fonction de $\sqrt{m}$ à 20°.

la quantité de liqueur introduite. On obtient alors par le calcul le poids total du chlorure d'argent saturant la quantité ainsi pesée de solution chlorhydrique. Celle-ci titrée, on possède toutes les données numériques voulues.

Cette méthode n'offrirait pas de difficulté particulière, n'étaient la floculation rapide du précipité et l'apparition de

phénomènes de sursaturation de plus en plus marqués. Une goutte de liqueur produit brusquement une précipité tout à fait hors de proportion avec la quantité d'ions argent qu'elle peut contenir. A la fin de l'addition de la liqueur, on se trouve très souvent en présence d'une précipité notable de chlorure d'argent dans la solution. On exécute néanmoins la pesée indiquée pour avoir la quantité de liqueur introduite puis le ballon est remis dans le thermostat. On ajoutera alors, toujours à 20°, de la solution chlorhydrique pure par très petites quantités (une ou deux gouttes à la fois pour finir). Le chlorure d'argent fraîchement précipité se dissout un peu plus facilement qu'après avoir été séché. On agitera néanmoins le liquide pendant 24 heures dans le thermostat entre chaque addition d'acide pur. Après disparition de la dernière trace de chlorure d'argent, on pèse le liquide et l'on en titre l'acidité. La solution ne comprend guère que de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'argent en présence d'eau ; elle contient très peu d'autres ions. Ainsi pratiquée, cette méthode doit donner des résultats précis et reproductibles jusque dans les solutions saturées d'acide chlorhydrique.

TABLEAU II.

La lettre S désigne la solubilité en molarités, du chlorure d'argent à 20° dans l'acide chlorhydrique et m la molarité de celui-ci.

N°	m.	$S . 10^3$	$S/m^2 . 10^4$	$\log(S . 10^3)$	$\log(mS)$	$\sqrt{m}$
1.	0,607 ± 0,5 %	0,025 ± 2 %	0,68	—1,602	—4,819	0,779
2.	1,274 »	0,094 ± 1 %	0,58	—1,027	—3,922	1,130
3.	2,814 »	0,538 »	0,68	—0,269	—2,820	1,677
4.	3,984 »	1,325 »	0,84	0,122	—2,278	1,997
5.	5,30 »	3,07 ± 0,5 %	1,09	0,487	—1,789	2,30
6.	5,83 »	4,10 »	1,21	0,613	—1,621	2,415
7.	7,79 »	9,88 ± 0,3 %	1,63	0,995	—1,114	2,79
8.	9,10 »	15,58 »	1,88	1,193	—0,848	3,02
9.	10,52 »	22,39 »	2,02	1,350	—0,628	3,24
10.	11,03 »	25,03 »	2,06	1,398	—0,559	3,32
11.	11,72 »	28,70 »	2,09	1,458	—0,473	3,42
12.	12,97 »	35,78 »	2,13	1,554	—0,333	3,60

Les données 1 à 8 du tableau ci-dessus ont été obtenues par la première des méthodes décrites plus haut ; les données 9 à 12 par la deuxième de ces méthodes. Rappelons ici la série

parallèle de mesures publiées par AKERLÖF et TEARE (19). Ces auteurs ont mesuré la solubilité à 25° du chlorure d'argent dans les solutions d'acide chlorhydrique de molarités comprises entre 3 et 16. Comme il est permis de s'y attendre, la plupart des points expérimentaux obtenus à 25° se placent au-dessus de la courbe établie à 20°. Néanmoins, quelques-uns se placent au voisinage immédiat de cette courbe ou même au-dessous.

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Forces électromotrices. — Les points expérimentaux résultant de nos mesures se placent sur une courbe très régulière. Les particularités signalées par WILKE n'ont donc pas trouvé ici de confirmation. Notre courbe se raccorde insensiblement, au voisinage de la molarité 1, à la droite résultant des mesures faites par GÜNTELBERG sur des solutions de molarités comprises entre 0,01 et 1,0. Avec la croissance des molarités, les ordonnées et la pente de cette courbe s'éloignent de plus en plus du prolongement de cette droite. Il est remarquable d'ailleurs que les points expérimentaux obtenus aux faibles molarités viennent se placer sur une droite jusque vers la molarité 1 : en effet, à des concentrations déjà bien inférieures à 1, les solutions ne vérifient plus guère les lois des gaz parfaits, base de la théorie de NERNST.

Force électromotrice vraie d'une pile. — Comme le font remarquer AKERLÖF et TEARE, le potentiel de diffusion ne dépasse probablement pas une valeur extrêmement faible, la molarité du chlorure d'argent représentant 2 millièmes de celle de l'acide de molarité 10, 3 millièmes de celle de la molarité 12. Il ne suffit cependant pas de décréter que ce potentiel de diffusion est négligeable pour qu'il en soit ainsi à la précision des mesures. On devrait cependant pouvoir atteindre au moins l'ordre de grandeur de ce potentiel en vérifiant les mobilités des différents ions en présence dans les conditions où les mesures de f.é.m. ont été faites.

Pour obtenir la f.é.m. véritable de la pile étudiée, il faudrait ancore apprécier l'effet, sur le potentiel de l'électrode à chlorure d'argent, du supplément d'ions chlore dû à la présence du chlorure d'argent dissous. L'effet de cet excès d'ions chlore n'est en aucune façon négligeable : ce dernier atteint en effet plusieurs millièmes en fraction du tout alors que les déterminations de molarité peuvent se faire à 2 dix-millièmes près en valeur relative.

Une détermination entièrement rigoureuse de cette correction de potentiel n'est peut-être pas possible en théorie ; il doit être assez facile cependant de l'obtenir en fait avec une approximation suffisante. Cette correction pourra faire l'objet d'une communication ultérieure.

Solubilités. — Les mesures faites ici, à 20°, mettent en évidence la croissance très rapide de cette solubilité avec la molarité de l'acide. D'après FORBES, la solubilité est proportionnelle au carré de la concentration des ions chlore. Le tableau II montre en réalité que le facteur de proportionnalité, au lieu d'être constant, commence par décroître, passe par un minimum pour croître ensuite assez sensiblement. Cela nous donne, pour la solubilité du chlorure d'argent, une loi de croissance extrêmement rapide et dont la théorie permet d'ailleurs de prévoir l'allure.

D'après la relation (8), $\log(Sm/S^2)$ est une fonction linéaire de $\sqrt{m}$. Mais cette relation n'est applicable en toute rigueur que dans la mesure où S est négligeable devant m et où μ est $< 0{,}01$, c'est-à-dire approximativement pour m compris entre 10^{-4} et 10^{-2}. La courbe II de la figure ne peut donc avoir qu'une valeur d'indication. Il est à remarquer d'ailleurs, qu'avec la décroissance de la molarité, la courbe en question se rapproche de plus en plus d'une droite, ce qui tend bien à confirmer la théorie.

D'autre part, PINKUS et BERKOLAÏKO (61) ont mesuré la solubilité de AgCl dans l'eau pure et dans des solutions de KCl de concentrations comprises entre 0,001 et 1 mol.-gr. par litre. Comme la théorie des électrolytes forts permet de le prévoir, cette solubilité passe par un minimum pour croître, elle aussi, très rapidement. Pour expliquer ces faits d'expérience, FORBES et ses collaborateurs, puis PINKUS et BERKOLAÏKO eux-mêmes ont supposé la formation de complexes.

Il est vrai que HELLWIG (62) a pu isoler des complexes de la forme KI . AgI, 2KI . AgI, AgCNS . KCNS : chose d'ailleurs assez peu surprenante, étant donné les multiples valences de coordination des ions I^- et CNS^-. Mais il n'a pas été possible d'isoler de complexe du type AgBr + KBr ni du type AgCl + KCl. Certes, l'on ne saurait nier *a priori* leur existence en solution. Mais cette hypothèse est-elle vraiment nécessaire ? Tel n'est certainement plus le cas, la relation (8), obtenue par voie thermodynamique, permettant de prévoir d'avance l'allure de la courbe des solubilités.

Sommaire.

1. Des mesures de f.é.m. de piles du type $H_2/HCl/AgCl$. Ag ont été faites à 20° dans le but d'étendre au domaine des concentrations élevées (de $m = 1$ à $m = 10$), la série des mesures effectuées par Güntelberg sur ces mêmes piles. Après le calcul des valeurs du coefficient d'activité, les répercussions des erreurs expérimentales sur la f.é.m. de la pile et sur la molarité de l'acide sont à leur tour soumises au calcul ; celui-ci montre que, dans le cas le plus favorable, les valeurs du coefficient d'activité sont entachées d'une erreur possible de $\pm 1\ ^0/_{00}$.

2. Une étude nouvelle a été faite de l'électrode à hydrogène, dont la technique de préparation reste matière à controverse. Traitement préliminaire de la surface à platiner, préparation du chloroplatinate, composition précise du bain de platinage, durée d'électrolyse et densité du courant, préparation et purification de l'hydrogène, tout a été à nouveau étudié en détail. Le résultat est un mode opératoire bien défini, conduisant à des potentiels d'électrodes reproductibles à 10^{-5} volt près.

3. Après une étude bibliographique des différentes formes d'argent et de chlorure d'argent utilisées par d'autres auteurs, ainsi que des différents types d'électrodes à chlorure d'argent précédemment réalisés, il a été adopté ici pour commencer des électrodes analogues à celles de Noyes et Ellis. Leur préparation en série a pu être ensuite simplifiée sans nuire à la reproductibilité.

4. Un acide chlorhydrique extrêmement pur a été préparé, selon la méthode de Tréhin, par distillation lente d'acide chlorhydrique solidifié. Les solutions ont été dosées par la méthode de Volhard. En opérant par pesées et moyennant certaines précautions, l'on obtient des résultats exacts et concordants à quelques dix-millièmes près en valeur relative. Dans cet ordre d'idées, une importante simplification a été introduite ; elle permet de faire en série des pesées exactes et rapides sans recourir à la double pesée.

5. La pile étudiée ici est en principe une pile à un liquide ; néanmoins, les mesures voulues ont dû être prises, dès la molarité 3 environ, pour maintenir les électrodes à hydrogène dans un milieu exempt d'AgCl et celles à chlorure d'argent dans un liquide saturé de ce sel. Le potentiel de diffusion de AgCl a été négligé, mais limite sans doute, pour le moment,

aux molarités élevées, la précision des mesures de f.é.m. et par conséquent celle des calculs d'activité. Par contre, le fait de placer les électrodes à hydrogène dans un milieu exempt de AgCl supprime l'effet de sel sur l'activité des ions hydrogène et doit constituer un incontestable avantage.

6. Les mesures de f.é.m. ont été effectuées, comme d'habitude, par la méthode d'opposition, avec toutes les précautions d'usage. Le potentiomètre (de Cambridge) a dû être muni d'un vernier supplémentaire pour assurer un tarage suffisamment sensible.

7. Pour chaque molarité de HCl, la mesure de f.é.m. comprend en principe un groupe de 8 valeurs obtenues en associant chacune des deux électrodes à hydrogène à chacune des quatre électrodes à chlorure d'argent. La correction barométrique est naturellement de rigueur ; en outre, des précautions supplémentaires se sont révélées indispensables pour que la pression de l'hydrogène à l'intérieur de la pile soit bien constamment égale à la pression atmosphérique.

8. Contrairement à des données publiées dans la bibliographie, les points expérimentaux résultant de nos mesures se placent sur une courbe très régulière ; celle-ci se raccorde insensiblement, au voisinage de la molarité 1, à la droite résultant des mesures faites par GÜNTELBERG entre $m = 0{,}01$ et $m = 1$. Avec la croissance des molarités, les ordonnées et la pente de cette courbe s'éloignent de plus en plus du prolongement de cette droite. Il est remarquable d'ailleurs que les points expérimentaux obtenus aux faibles concentrations se placent sur une droite jusque vers la molarité 1 : en effet, à des concentrations déjà bien inférieures à 1, les solutions ne vérifient plus guère l'équation d'état des gaz parfaits, base de la théorie de NERNST.

9. L'expérience ayant révélé que la solubilité de AgCl dans les solutions de HCl n'était pas d'un ordre de grandeur négligeable, cette solubilité a fait l'objet de mesures, à 20°, dans des solutions de HCl de molarités comprises entre 0,5 et 12. Dans ce but, une méthode nouvelle a été introduite, qui permet d'effectuer ces mesures avec précision jusque dans les solutions les plus concentrées.

10. La courbe expérimentale, très régulière, de log S en fonction de $\sqrt{m}$ révèle une croissance extrêmement rapide de cette solubilité avec la concentration ; elle confirme par conséquent les précautions nécessaires à des mesures précises de f.é.m. et les corrections éventuelles à leur apporter.

11. La théorie de DEBYE et HÜCKEL, rappelée ici dans ses traits principaux, permet de prévoir l'allure de la courbe de log S en fonction de $\sqrt{m}$ dans le cas général de la solubilité de sels peu solubles en présence de solvants homoioniques. Elle rend fort bien compte en particulier de nos résultats expérimentaux. De ce fait, l'hypothèse de la formation de complexes, invoquée par certains auteurs, n'est plus nécessaire à l'explication des faits, mais n'est pas par ailleurs formellement démentie dans tous les cas.

12. Enfin, le problème de la *force électromotrice vraie* d'une pile a été posé. Cette f.é.m. diffère en effet de celle qui est habituellement mesurée, tout particulièrement dans le cas des solutions concentrées. Un moyen simple d'atteindre cette f.é.m. vraie existe très probablement et pourra faire l'objet d'une communication ultérieure.

Bibliographie.

(1). RAOULT, *C. R.*, *104*, 1887, p. 1430. Cf. *Z. Phys. Chem.*, *2*, 1888, p. 353. (2). MORSE et FRAZER, *Amer. Chem. Journal*, T. *34*, *36*, *37*, *38*, *40*, (années 1905-08), *passim*. (3). GROLLMANN et FRAZER, *J. Am. Chem. Soc.*, *45*, 1923, p. 1705 ; *ibid.*, p. 1710. (4). DARMOIS, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1928, p. 145 ; *Les Electrolytes forts*, Congrès international d'Electricité, Paris, 1932, 1re Section, Rapport n° 12 ; *Cours d'Electricité en Sorbonne*, « Etude des électrolytes », fasc. 1 ; *Revue d'électricité et de mécanique*, n° 12, 1930, p. 2 ; n° 13, p. 19 ; *L'activité des solutions électrolytiques*, Hermann, Paris, 1943. (5). FALKENHAGEN, *Elektrolyte*, Leipzig, 1932 (Traduit en français). (6). AUDUBERT et QUINTIN, *Electrochimie*, Paris, 1942. (7). QUINTIN, *Activité et Interaction Ionique*, Paris, 1935. Dans cet ordre d'idées, rappelons les mémoires originaux de DEBYE, *Phys. Zschr.* 1923-24 ; HÜCKEL, *Erg. Exakter Naturw.* *3*, 1924, p. 199 ; *Phys. Zschr.* *26*, 1925, p. 93. (8). GÜNTELBERG, *Z. Phys. Chem.*, *123*, 1926, p. 199. (9). SCATCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, *47*, 1925, p. 641. (10). RANDALL et YOUNG, *ibid.*, *50*, 1928, p. 989.

(11). HAWKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, *54*, 1932, p. 4480. (12). WILKE, *Z. Phys. Chem.* *121*, 1926, p. 401. (13). RICHARDS et ARCHIBALD, *ibid.*, *40*, 1902, p. 385. (14). RICHARDS et FRANÇON, *J. Phys. Chem.* *33*, 1929, p. 936. (15). PASCAL, *Tr. Chim. Min.*, *VIII*, p. 921. (16). BRUHAT, *Thermodynamique*, Paris, 1933. (17). DARMOIS, *J. Phys.*, Série VI, T. *4*, 1923, p. 461. (18). LANDOLT-BŒRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Berlin, 1927, vol. *E*, pp. 760-761. (19). AKERLŒF et TEARE, *J. Amer. Chem. Soc.*, *59*, 1937, p. 1855. (20). WILSON, *J. Indus. Eng. Chem.*, *13*, 1921, p. 326.

(21). NOYES et ELLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, *39*, 1917, p. 2532. (22). TREHIN, *C. R.* *191*, 1930, p. 774 ; *193*, 1931, p. 1089 ; *J. de Phys.*, Série VII, *4*, 1933, pp. 440-456 ; *Thèse*, Paris, 1936. (23). GUTHRIE et NANCE, *Tr. Far. Soc.*, *27*, 1931, p. 230. (24). PASCAL, *Tr. Chim. Min.* T. *VIII*, pp. 317 et 363. (25). TREADWELL, *Analyse Quantitative*, Paris, 1919. (26). OSTWALD-LUTHER, *Hand u. Hilfsbuch zur Ausführung d. Phys.-Chem. Messungen*, 5e Ed., Leipzig, 1931. (27). MAZEE, *Electromotive Forces of Silver-Silver Chloride-Calomel Cells*, Etude présentée au 55e Congrès Amer. Electrochem. Soc., Toronto, 1929. (28). GERKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, *44*, 1922, p. 1684. (29). BRŒNSTED, *Z. Phys. Chem.*, *50*, 1904, p. 481. (30). JAHN, *ibid.*, *33*, 1900, p. 545.

(31). HARNED et BRUMBAUGH, *J. Amer. Chem. Soc.*, *44*, 1922, p. 2729. (32). HARNED et FLEYSCHER, *ibid.*, *47*, 1925, p. 82. (33). HARNED et SWINDELLS, *ibid.*, *48*, 1926, 126. (34). LINHART, *ibid.*, *41*, 1919, p. 1175. (35). LEWIS, *ibid.*, *28*, 1906, p. 158. (36). MAC-INNES et

PARKER, *ibid.*, *37*, 1915, p. 1445. (37). BROWN, *ibid.*, *56*, 1934, p. 646. (38). BRITTON, *Hydrogen Ions*, Londres, 1929, p. 33. (39). MULLER, *La Pratique Electrochimique*, (trad.), Paris, 1923. (40). HARNED, *J. Amer. Chem. Soc.*, *48*, 1926, p. 326.

(41). CLARK, *The Determination of Hydrogen Ions*, Baltimore, 1922. (42). GUERON, *Bull. Soc. Chim.*, 5e Série, T. *I*, N° 4, p. 425. (43). HEVESY et SOMIYA, *Z. Phys. Chem.*, Abt. *A*, *171*, 1934, p. 41. (44). BEANS et HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, *47*, 1925, p. 1215. (45). ELLIS, *ibid.*, *38*, 1916, p. 737. (46). HARNED, *ibid.*, *51*, 1929, p. 416. (47). HARNED et EHLERS, *ibid.*, *54*, 1932, p. 1350 ; *55*, 1933, pp. 652 et 2179. (48). NONHEBEL, *Phil. Mag.* [7] *2*, 1926, p. 1085. (49). LEWIS, BRIGHTON et SEBASTIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, *39*, 1917, p. 2245. (50). PASCAL, *Tr. Chim. Min.*, *XI*, p. 643.

(51). DITTMAR et MAC-ARTHUR, *Trans. Edinburgh Soc.*, *33*, 1888, p. 564. (52). WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, *36*, 1914, p. 2011. (53). I. PIERRE, *C. R.*, *73*, 1871, p. 1090. (54). WHITBY, *Z. Anorg. Chem.*, *67*, 1874, p. 107. (55). DITTE, *Ann. Chim. Phys.* [5] *22*, 1881, p. 551. (56). VOGEL, *Chem. Zentr.*, *5*, 1874, p. 578. (57). RUYSSEN et VARENNE, *Bull. Soc. Chim.*, [2] *36*, 1881, p. 5. (58). FORBES *J. Amer. Chem. Soc.*, *33*, 1911, p. 1937. (59). FORBES et COLE, *ibid.*, *43*, 1921, p. 2942. (60). FORBES et ANDEREGG, *ibid.*, *37*, 1915, p. 1676.

(61). PINKUS et BETKOLAÏKO, *J. Chim. Phys.*, *27*, 1930, p. 364. (62). HELLWIG, *Z. Anorg. Chem.*, *25*, 1900, p. 157. (63). PASCAL, *Tr. Chim. Min.*, T. *VIII*, p. 586.

(Bibliographie arrêtée à fin 1943.)

Rédaction : Mlle Suzanne Meylan, professeur, Florimont 14, Lausanne.
Imprimerie Baud, avenue de l'Université 5, Lausanne.