

**SUR LA VITESSE DE RÉACTION DU ZINC PLOMBÉ AVEC QUELQUES ACIDES, DANS DIVERS ÉTATS DE CONCENTRATION ET DE TEMPÉRATURE;**

PAR MM. W. SPRING ET EDM. VAN AUBEL.

---

A. de la Rive a montré, il y a déjà longtemps <sup>(1)</sup>, que la vitesse de la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique plus ou moins étendu d'eau variait, dans de larges proportions, suivant le degré de pureté du métal. Du zinc, aussi pur que possible, n'entre en réaction chimique avec une solution d'acide sulfurique qu'avec la plus grande lenteur; mais le zinc allié, par fusion, à de petites quantités de cuivre, de fer ou de plomb, donne, toutes autres conditions restant égales d'ailleurs, un dégagement d'hydrogène beaucoup plus rapide. D'autre part, en variant,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIII, p. 425; 1830.

pour un même alliage, ou bien pour le zinc pur, le degré de concentration de l'acide, de la Rive s'assura que le liquide conduisant le mieux l'électricité était aussi celui dans lequel le zinc se dissolvait le plus rapidement.

D'après cela, l'influence des substances hétérogènes sur le zinc semblerait être due « à un effet électrique qui résulte de leur contact avec les particules plus oxydables du zinc ». En d'autres termes, la raison déterminante de l'acte chimique résiderait moins dans l'affinité relative du zinc pour les éléments de l'acide que dans une véritable *électrolyse* de la solution acide. S'il en est bien ainsi, du zinc absolument pur, c'est-à-dire homogène non seulement sous le rapport chimique, mais encore sous le rapport physique, ne doit pas être en état de fournir de l'hydrogène au contact des acides étendus. L'expérience semble vérifier cette conclusion.

D'après Barbot (1), les différences constatées dans la vitesse de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique seraient dues seulement en partie aux impuretés du métal : le zinc pur ne se dissoudrait, en effet, pas toujours avec la même lenteur.

Cette observation est confirmée par les recherches de Mahier (2) et de Begemann (3) qui ont montré que la lenteur de la réaction du zinc pur doit être attribuée plutôt à un état moléculaire déterminé qu'à sa pureté même.

Pour Mahier, un simple martelage suffirait à rendre au zinc réfractaire son activité chimique. Suivant Begemann, la manière de refroidir le zinc fondu a, non seulement une influence sur sa dureté et sa *cassure*, mais encore sur son action vis-à-vis des acides : le zinc trempé se dissolvait deux ou trois fois moins vite que le zinc refroidi lente-

ment. Il ne paraît pas que Begemann ait fait quelque tentative, théorique ou pratique, pour pénétrer la raison de ce fait.

Récemment, Kajander (1) s'est proposé de déterminer comment variait la vitesse de réaction du *magnésium* avec les acides, suivant la nature de ceux-ci et les circonstances extérieures.

Les résultats de ses recherches, qui se rapprochent beaucoup des nôtres, peuvent être résumés comme il suit :

1° La quantité de magnésium dissoute dans un même temps serait à peu près indépendante de la nature chimique des acides employés, mais proportionnelle à leur *basicité*;

2° Elle ne serait pas proportionnelle à la concentration des acides, mais augmenterait plus vite que celle-ci;

3° Elle serait inversement proportionnelle au coefficient de frottement intérieur du liquide;

4° Elle suivrait les variations de conductibilité électrique du milieu acide, et enfin

5° Elle augmenterait avec la température dans la même mesure que celle-ci diminue le frottement intérieur du liquide; c'est-à-dire que la température n'aurait pas une influence immédiate, mais son effet se bornerait à tempérer une action retardatrice.

Si l'on rapproche ces recherches de Kajander d'autres travaux qu'il a exécutés avec Boguski (2) sur la vitesse de dissolution du marbre dans les acides, travaux que l'un

(1) En extraits dans les *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 2050 et 2676; 1881.

Nous n'avons pu prendre connaissance des Mémoires originaux, parus en langue russe. Nous faisons abstraction des travaux de Huter, Gladstone, Berthelot, Min et Robbs, et d'autres encore, parce qu'ils ne se rapportent pas directement à notre étude.

(2) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 1442, 1599, 1646, et t. X, p. 34.

(1) PERCY und KNAPP, *Métallurgie*, t. I, p. 486.

(2) *Berzelius Jahresbericht*, t. XXIV, p. 132; 1843.

(3) PERCY und KNAPP, *loc. cit.*

de nous a vérifiés et complétés récemment <sup>(1)</sup>, il devient évident que les résultats obtenus aujourd'hui sont loin de s'accorder au point de pouvoir être exprimés par une formule simple. Ainsi, dans le cas de l'emploi du marbre, on observe une proportionnalité complète entre la vitesse de la réaction et la concentration des acides; en outre, l'influence de la température s'exprime par une équation exponentielle montrant que la vitesse est sensiblement doublée pour un accroissement de 20°.

Au surplus, nos connaissances sur la raison des variations de la vitesse de dissolution du zinc sont encore vagues et se contredisent souvent. Aussi est-il nécessaire d'étendre ces recherches à un nombre suffisant de métaux, ou d'autres corps, pour bien marquer les points qui peuvent être indépendants de l'espèce chimique des corps et de nature à entrer, par conséquent, dans une formule rationnelle. La voie ouverte par les chimistes russes mérite donc d'être parcourue à nouveau et poussée plus loin qu'on ne l'a fait aujourd'hui.

En outre, les phénomènes observés jusqu'à présent, à l'aide du zinc, et peut-être aussi à l'aide du magnésium, soulèvent une question qui n'est pas sans importance, pensons-nous, pour l'étude des actes chimiques qui se passent entre les métaux et les acides, actes dont le résultat est la formation d'un sel.

En effet, si l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc est subordonnée à l'électrolyse de l'acide, on n'est pas éloigné de penser que la raison de la dissolution du métal, c'est-à-dire de la formation du sulfate de zinc, nécessite la préparation préalable d'un oxyde de zinc qui réagirait ensuite avec l'acide pour le neutraliser. En d'autres termes, le métal zinc, tel qu'il nous est connu à l'état libre, représenterait un état allotropique rebelle à tout acte chi-

mique autre qu'une oxydation ou un phénomène analogue. Une comparaison nous permettra de rendre plus clairement notre pensée.

Le carbone libre, quelle que soit sa variété, ne peut entrer directement dans la composition d'une molécule d'un corps organique; il faut qu'il y ait été préparé, au préalable, par sa combinaison avec l'oxygène, ou quelque autre corps, qui le divise et réveille en lui des aptitudes réactionnelles éteintes dans l'état libre <sup>(1)</sup>. Alors seulement il pourra, sous l'influence d'agents extérieurs tels que la lumière ou la chaleur, participer avec d'autres éléments à la formation des corps les plus compliqués. De même le zinc devrait subir aussi un travail de dépolymérisation préalable, pour être placé de nouveau dans le cercle de l'activité chimique. Ce travail serait l'œuvre de l'oxygène électrolytique dans le cas qui nous occupe, ou bien du chlore, du brome ou de l'iode électrolytique dans les solutions acides suffisamment diluées.

S'il en est vraiment ainsi, la production d'un sel, par dissolution du zinc dans un acide, pourrait ne pas avoir pour *origine* la combinaison de ses éléments, en ce sens que l'affinité du métal pour les halogènes (ou les groupes halogéniques tels que  $\text{SO}_3$ , etc.) serait moins la cause du phénomène que la décomposition préalable du métal, des hydracides, ou peut-être de l'eau elle-même, dans laquelle ceux-ci sont dissous. Alors les variations dans l'activité chimique, à mesure des progrès de la dissolution du métal, seraient comme un symptôme des variations correspondantes dans l'état électrique du système.

Enfin, pour des acides étendus au point où l'action électrolytique dominera le pouvoir chimique proprement dit, l'activité de la réaction suivra pas à pas les variations de

<sup>(1)</sup> Voir à ce sujet quelques considérations sur les états du carbone, par W. Spring (*Bulletin de l'Académie de Belgique*, 3<sup>e</sup> série, t. V, p. 501).

<sup>(1)</sup> *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLVII, p. 927.

la conductibilité du liquide acide pendant la formation du sel.

Nous avons entrepris la vérification expérimentale de ces conclusions et nous nous proposons de faire connaître aujourd'hui les résultats obtenus à l'aide du zinc et des quatre acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique, dans divers états de concentration et de température.

Nous le dirons dès maintenant, les résultats de nos recherches ne confirment que partiellement les conclusions de de la Rive. Nous avons trouvé nécessaire de pousser les observations pendant toute la durée de la dissolution du métal dans un poids donné d'acide et nous avons pu distinguer, ainsi, deux périodes bien différentes dans le phénomène. La première, qui embrasse la *mise en train* de la réaction (nous la nommerons *induction*), est liée aux états électriques du système; mais la seconde, qui termine l'acte chimique, est indépendante de ces états et montre des faits simples comparables à ceux observés par Kajander et par l'un de nous à l'occasion de la dissolution du marbre dans certains acides.

Nous nous proposons d'ailleurs d'étendre ces recherches à d'autres métaux et nous prions le lecteur de considérer ce mémoire comme la première partie d'un travail qui sera continué.

## I.

### INDICATION DE LA MÉTHODE SUIVIE DANS CETTE ÉTUDE.

Cette méthode est, en principe, celle qui a été suivie par l'un de nous pour connaître la vitesse de dissolution du marbre dans divers acides<sup>(1)</sup>. Nous la rappellerons en peu de mots.

(1) *Bulletin de la Société chimique (loc. cit.)*.

On prend un volume d'acide, d'un titre connu, exactement suffisant pour fournir, par l'action du zinc, un volume d'hydrogène  $Q$  sous la pression barométrique normale, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau contenue dans le gaz.

On plonge le métal, dont la surface est connue, dans l'acide et l'on reçoit l'hydrogène qui se dégage, dans une cloche divisée en parties aliquotes de  $Q$ . Nous supposons l'une de ces parties égale à  $q$ , de manière que

$$q = \frac{Q}{20}.$$

On note ensuite, à l'aide d'un chronographe, les temps  $t_1, t_2, t_3, \dots$  nécessaires à la production des volumes  $q$ ; les quotients  $\frac{q}{t_1}, \frac{q}{t_2}, \dots$  représenteront respectivement les vitesses  $v_1, v_2, \dots$  de la réaction aux époques correspondantes.

Pour opérer à des températures différentes, on se sert d'un bain d'eau à la manière ordinaire.

De la Rive et Kajander ont opéré d'une manière essentiellement différente de la nôtre. Le premier de ces physiiciens ne mesurait la vitesse de la réaction qu'au moment où elle était arrivée à son maximum. De cette façon, il ne tenait aucun compte de la marche de la vitesse avant et après le maximum. En outre, les maxima enregistrés étaient loin d'être comparables, par suite d'une cause perturbatrice qui lui avait échappé; nous aurons à revenir sur ce point. Les conclusions de ce travail devront subir quelques modifications, ainsi que nous l'avons déjà dit.

Kajander, de son côté, déterminait la vitesse de la réaction des acides avec le magnésium en pesant le métal avant et après une attaque de durée donnée. Il ne cherchait pas non plus à connaître l'allure complète de la réaction.

Par notre méthode, au contraire, on peut suivre la réaction pas à pas, depuis le moment où la concentration de l'acide est au titre qu'on lui a donné, jusqu'à son épuisement complet, et examiner facilement l'influence que peut exercer, éventuellement, l'augmentation de la quantité de sel, à mesure que le métal se dissout dans l'acide. Ce point a son importance, parce que la conductibilité électrique du liquide varie continuellement, tandis que le titre de l'acide s'abaisse et que l'enrichissement en sel s'accomplit.

On exprime ensuite les résultats graphiquement, en prenant pour abscisses les quantités  $q$  et pour ordonnées les vitesses  $v$  correspondantes. Le grand avantage de ce mode de représentation est de donner géométriquement le dernier point de la courbe des vitesses, le plus difficile à déterminer par l'expérience, puisque celui-ci se trouve nécessairement sur l'axe des abscisses, au point  $Q = 20 \times q$ ; il marque la fin de la réaction, car il correspond à la production complète de l'hydrogène renfermé, *en puissance*, dans la quantité d'acide employé.

## II.

### PRÉPARATION DU ZINC EMPLOYÉ DANS CES EXPÉRIENCES.

Nous nous sommes assurés d'abord que le zinc *distillé* et coulé dans un moule en fer poli ne fournissait pas de résultats comparables entre eux, même à égalité de surface, de température, de concentration et de nature d'acide. La résistance du métal aux acides paraît varier beaucoup avec la manière dont le zinc a été refroidi après fusion. Ceci confirme les observations de Begemann. De même, nous avons pu vérifier aussi l'exactitude de l'observation de Mahier, savoir que le martelage, ou le laminage, augmente la facilité de l'attaque de l'acide <sup>(1)</sup>.

(1) La raison de ces faits est peut-être assez compliquée. Le recuit et le

Mais le métal obtenu par la méthode de M. Stas, en fondant le zinc avec de la litharge, métal qui renferme un peu de plomb, nous a montré une constance très satisfaisante dans ses propriétés. Nous avons préparé, en une fois, la quantité de métal nécessaire pour tous nos essais, afin d'être certains de disposer toujours de la même qualité de matière. Il est donc bien entendu que notre travail ne se rapporte pas au zinc pur, mais à un alliage; il renfermait environ 0,6 pour 100 de plomb.

Pour assurer la constance de la surface du zinc, on faisait usage de cylindres de 17<sup>mm</sup> de diamètre dont la surface était enduite de cire, de manière à laisser à découvert seulement l'un des deux cercles de base. Les acides attaquent ce cercle libre assez uniformément pour que la surface se consume en restant parallèle à elle-même, c'est-à-dire pour que son étendue ne varie pas. Cependant, si le volume d'acide employé est très grand, la régularité de l'attaque ne se maintient plus d'une manière satisfaisante. Cette circonstance nous a obligés à faire usage d'une quantité d'acide ne pouvant pas débiter plus de 500<sup>cc</sup> ou de 1000<sup>cc</sup> en une opération.

## III.

### RÉSULTATS GÉNÉRAUX DES OBSERVATIONS.

#### *Période d'induction.*

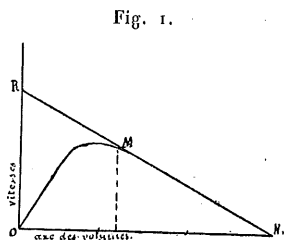
Ces conditions étant fixées, voici, d'une manière générale, ce que l'on observe à l'aide d'un acide quelconque.

---

martelage rendent le métal plus tendre. Cette circonstance peut faciliter l'attaque. Ensuite, si le métal est hétérogène par suite du martelage, les courants thermo-électriques qui doivent se développer par échauffement inégal du métal, pendant une attaque suffisamment énergique (*voir plus loin*), peuvent agir à leur tour pour favoriser l'acte chimique.

La réaction du zinc avec l'acide n'est pas la plus rapide à l'origine, c'est-à-dire quand la concentration de l'acide est la plus forte; elle s'établit lentement de manière à passer par un maximum. Dans le cas des températures basses et des concentrations faibles, ce maximum est atteint lorsque le titre de l'acide est tombé à peu près de moitié. Autrement il se produit plus tôt. A partir du maximum, la vitesse va diminuant *proportionnellement à la concentration*, de sorte que le diagramme de la vitesse devient une ligne droite depuis le maximum jusqu'à la fin de la réaction chimique. La *fig. 1* montre l'allure du phénomène.

La partie de la courbe comprise depuis le point O jusqu'au point M de raccordement à la droite MN exprime la



durée nécessaire à la *mise en train de la réaction*; nous l'appellerons l'*induction*, pour plus de facilité. La droite MN passe exactement par le point marquant sur l'axe des abscisses le débit complet du volume d'hydrogène contenu dans l'acide employé. C'est là une vérification précieuse. Si l'on prolonge la droite MN jusqu'à sa rencontre avec l'axe des vitesses, au point R, on pourra considérer la droite OR comme représentant la vitesse de la réaction à l'origine, *abstraction faite de l'induction*.

## IV.

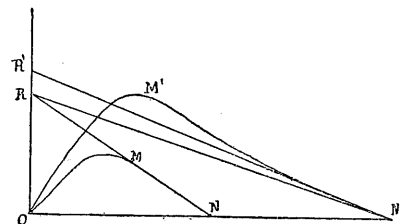
## CONTRÔLE DE LA MÉTHODE.

1° *Influence du volume d'acide employé.*

Nous sommes en état maintenant d'exposer aisément le contrôle proprement dit de la méthode.

1° La surface du zinc restant la même, on s'est demandé si le volume d'acide employé, d'un même titre, exerçait une influence sur la *vitesse à l'origine*. La réponse à la question est exprimée graphiquement (*fig. 2*).

Fig. 2.



La longueur ON représentant le volume d'hydrogène que peuvent fournir, par exemple, 10<sup>cc</sup> d'une solution de HCl à 15 pour 100, la longueur OR représentera la vitesse à l'origine.

Ensuite, si l'on emploie, dans une autre expérience, 20<sup>cc</sup> du même acide, au lieu de 10<sup>cc</sup>, ON' représentera le volume d'hydrogène possible, et la variation de la vitesse, dans ce cas, devra nécessairement être exprimée par la droite RN', abstraction faite de l'induction, *si un changement dans le volume d'acide employé est sans influence sur la vitesse à l'origine*.

L'expérience prouve qu'il n'en est nullement ainsi. La vitesse de la réaction a toujours été plus grande qu'on aurait pu le prévoir; elle conduit à une vitesse à l'origine OR'

et non OR, et, en outre, le maximum  $M'$  a dépassé toujours la droite  $R'N'$ . En variant la nature de l'acide, en employant HBr au lieu de HCl, le résultat a été encore plus accentué. Voici des données numériques renseignant sur la grandeur de ces différences :

	10°.	20°.	Diff.
Vitesse à l'origine, pour HCl....	1,280	1,475	0,195
Id. HBr....	2,055	2,280	0,225

La raison de ce fait inattendu ne pouvait être cherchée que dans une différence de température entre le zinc et l'acide, variable avec l'emploi d'une quantité plus ou moins grande d'acide.

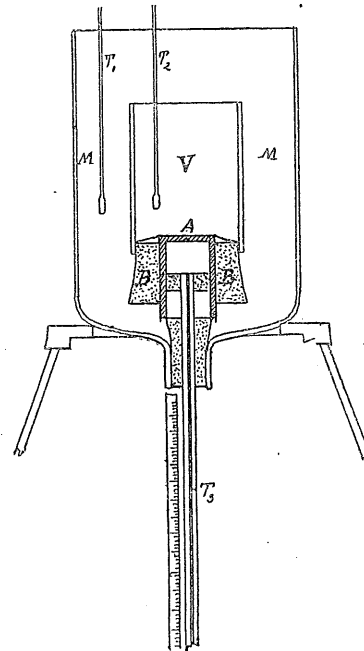
Pour vérifier expérimentalement la chose, nous nous sommes demandé si le zinc se maintenait ou non en équilibre de température avec le milieu. A cet effet, nous avons monté l'appareil *fig. 3*. Il nous représente, en principe, le cylindre de zinc devenu un thermomètre à air, très sensible, dont la boule se dissout. Pour cela, un cylindre de zinc A a été évidé, de manière à présenter une épaisseur latérale de moins de 1<sup>mm</sup> et une épaisseur de fond de près de 2<sup>mm</sup>. Il a été enchâssé, à l'aide de cire, dans une cavité creusée dans un bouchon BB, de sorte que la section du cylindre seule fût à découvert. On a mis le creux de ce cylindre en communication avec un tube capillaire, fixé à l'aide d'un bouchon convenablement luté à la cire à cacheter.

En introduisant dans le tube capillaire un index de mercure, l'appareil était en état de fonctionner comme un thermomètre à air. La graduation de l'appareil s'est faite par comparaison avec un autre thermomètre, en plongeant le système dans de l'eau à différentes températures.

Le bouchon BB s'engageait dans un cylindre en verre V qui recevait l'acide; enfin un manchon MM renfermait l'eau destinée à maintenir la température de l'acide aussi

constante que possible pendant toute l'opération. Deux thermomètres comparés  $T_1$  et  $T_2$  donnaient la température des deux compartiments.

Fig. 3.



Voici les résultats obtenus. On a opéré d'abord à une température initiale de 35°, en versant dans V 10<sup>cc</sup> d'acide à 35°. Les trois thermomètres, d'accord dans le principe, ont marqué, au bout de quelques minutes,

$T_1$ .	$T_2$ .	$T_3$ .
35	37	38,0
35	37	38,1
35	37	38,3
35	37	38,3

Ainsi donc, tandis que la température du bain restait

constante à 35°, la température de l'acide s'élevait à 37°, et celle du zinc à 38° et au delà. L'accord était rompu ; le zinc s'échauffait plus que l'acide, bien que continuellement lavé par celui-ci, par suite du remous produit par le dégagement de l'hydrogène.

Par l'emploi de 20° d'acide dans les mêmes conditions, on a eu, après quelques minutes,

T <sub>1</sub> .	T <sub>2</sub> .	T <sub>3</sub> .
35,0	38°	40,75
35,0	38°	41,5
35,0	38,5	41,8
34,75	39,0	42,3

c'est-à-dire que, cette fois, la température du zinc a dépassé de 7° environ celle du bain extérieur, et de 3° environ celle de l'acide.

En opérant avec un acide à un titre plus faible, ou bien en se plaçant à une température initiale plus basse que 35°, les résultats étaient moins évidents et finissaient même par ne plus être saisissables.

Bref, dans l'acte de la dissolution du zinc dans un acide, le métal et le liquide s'échauffent d'autant plus inégalement que le volume d'acide employé est plus grand, la concentration plus grande et la température générale plus élevée.

### 2° Influence de la masse de zinc employée.

Il découle nécessairement des faits précédents que, dans des conditions égales de surface utile, la vitesse de la réaction devra varier avec le poids du métal employé, car si le poids est grand, il faudra plus de chaleur pour l'échauffer d'une quantité donnée.

L'expérience confirme cette prévision d'une manière complète.

Nous avons fait un nombre considérable de déterminations de vitesses initiales de la réaction en faisant usage de zinc coulé dans des formes différentes, mais présentant la même surface. Elles ont duré plusieurs semaines avec un résultat invariable. Il serait sans utilité de reproduire ici les données numériques, mais nous dirons que des cylindres de 8<sup>mm</sup> de diamètre, de surface utile totale égale à celle d'un cercle de base de 17<sup>mm</sup>, se dissolvent plus vite que celui-ci, et que des sphères de même surface se dissolvent encore plus vite. Ceci est très rationnel, puisque, la sphère étant le solide de surface minimum pour un volume donné, l'échauffement pendant la réaction chimique devient le plus grand. On arrive donc à cette conclusion étrange que la forme de la surface d'un métal a une influence sensible, dans les conditions indiquées, sur la vitesse de sa réaction chimique avec un acide.

### 3° Complication nouvelle. — On se sert de sphères en zinc.

Pour tenir compte de ces faits et pour éliminer leur influence perturbatrice, il y aurait lieu de limiter l'étude de l'action des acides sur le zinc à des solutions très étendues et à des températures suffisamment basses, tout en faisant usage d'une surface métallique répondant toujours à la même définition géométrique. Nous avons cependant dû étendre nos recherches à des acides assez concentrés et à des températures assez élevées pour nous assurer si les variations des vitesses suivent celles des conductibilités électriques.

Au surplus, Kajander a opéré aussi à l'aide d'acides concentrés, et il pouvait être utile de savoir, au moins qualitativement, si les résultats qu'il a fait connaître pour le magnésium se retrouvent avec le zinc.

Mais dans le cas des températures initiales un peu éle-



vées, 55° par exemple, on se heurte à une nouvelle difficulté. La cire dont on enduit les cylindres de zinc pour restreindre la surface attaquable entre en fusion au bout de peu de temps dans le cas de l'emploi d'acide chlorhydrique à 10 ou 15 pour 100, ou d'autres acides d'un titre équivalent. Il faut renoncer à l'emploi d'une surface constante, celle-ci ne pouvant être maintenue telle qu'à l'aide de cire.

Nous nous sommes donc servis de sphères en zinc de 9<sup>mm</sup>,5 de diamètre; elles avaient un poids de 3<sup>gr</sup>,150 et correspondaient à un débit de 1145<sup>cc</sup> de H sec à 15° et sous la pression atmosphérique normale.

#### 4° Diagramme de la vitesse dans le cas des sphères de zinc.

Le problème paraît se compliquer dans ces conditions. Le diagramme de la vitesse, après la période d'induction, n'est plus une droite, comme la *fig. 1* nous l'a montré en RN, mais une courbe. Il est facile de la calculer pour le cas où l'on emploiera un volume d'acide suffisant exactement à dissoudre la sphère.

En effet, on a, si l'on suppose que la vitesse V est proportionnelle à la surface utile S et à la concentration A de l'acide,

$$(1) \quad V = KSA,$$

où K est un coefficient de proportionnalité.

D'autre part, en désignant par  $U_0$  le volume de la sphère à l'origine et par U le volume après un certain temps, on a la relation qui exprime la proportionnalité du volume U de la sphère à la concentration de l'acide

$$\frac{U}{U_0} = \frac{A - C}{A},$$

dans laquelle A représente la concentration de l'acide à l'origine et C la proportion de l'acide consommé au moment correspondant à la surface U. Il est évident, en effet, que le volume de la sphère diminue proportionnellement à la concentration, puisque, quand la concentration est devenue nulle, le métal est aussi complètement dissous.

Or, par suite des propriétés des lignes homologues, on a

$$\begin{aligned} \frac{U}{U_0} &= \frac{r^3}{r_0^3}, \\ \frac{r^2}{r_0^2} &= \frac{S}{S_0}, \quad \frac{S^3}{S_0^3} = \frac{U^2}{U_0^2}, \\ S &= S_0 \left( \frac{U}{U_0} \right)^{\frac{2}{3}} = S_0 \left( \frac{A - C}{A} \right)^{\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

et enfin l'équation

$$(2) \quad V = KS_0 (A - C)^{\frac{2}{3}} A^{\frac{1}{3}},$$

qui résout la question, puisqu'elle établit une relation entre la vitesse V et la partie C de l'acide consommé.

Pour l'origine, C = 0, donc  $V_0 = S_0 AK$ , qui revient à (1); pour la fin, C = A et V = 0; ce qui doit être.

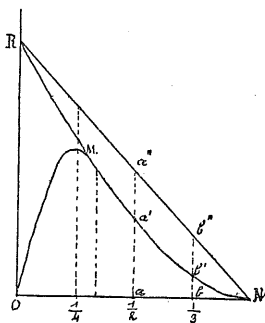
L'équation (2) ne peut servir à construire la courbe des vitesses que si K est connu.

On pourrait éliminer K entre (1) et (2), mais on arriverait à une expression donnant V en fonction de la vitesse à l'origine  $V_0$ . Celle-ci est inconnue. Cependant on peut tourner la difficulté à l'aide d'une construction graphique.

En effet, si l'on suppose la vitesse  $V_0$  connue pour une concentration A fournissant le volume d'hydrogène exprimé par ON (*fig. 4*), on posera  $V_0 = OR$  et l'on construira la courbe RMSN par application de l'équation (3). Cette courbe remplacerait la droite RN correspondant au cas où la surface du métal demeurerait constante.

Or, en réalité, par suite de l'induction, on n'observera pas l'arc RM, mais bien l'arc OM, de manière que OM, au lieu de se raccorder à une droite comme c'était le cas

Fig. 4.



dans la fig. 1, se raccorde maintenant à la courbe RMSN.

Ceci posé, on peut, au rebours, passer d'un point de la courbe au point correspondant de la droite RN par la remarque suivante :

Puisque les surfaces de deux sphères sont entre elles comme les carrés des rayons et leurs volumes comme les cubes des mêmes rayons, on a, si

$$\frac{4}{3} \pi r_1^3 = V$$

donne le volume de la sphère à l'origine,

$$\frac{4}{3} \pi r_x^3 = \frac{V}{n}$$

pour le volume après une époque  $x$ ; donc

$$r_n = r_1 \sqrt[3]{\frac{1}{n}},$$

d'où, évidemment,

$$S_1 = S_n (\sqrt[3]{n})^2.$$

Numériquement, ceci fournit, pour les points correspondant au quart, à la moitié et aux trois quarts de la consommation de l'acide, les coefficients par lesquels il faut multiplier les ordonnées de la courbe pour avoir les ordonnées de la droite.

Consommation de l'acide.	Coefficient de réduction.
$\frac{1}{4}$ .....	1,212
$\frac{1}{2}$ .....	1,587
$\frac{3}{4}$ .....	2,519

*Exemple* : l'ordonnée  $aa'$  (fig. 4) de la courbe donnée pour l'observation, multipliée par 1,587, donnera  $aa''$ ; de même  $bb'$ , multipliée par 2,519, donnera  $bb''$ ; les points  $a''$ ,  $b''$  et N devront être en ligne droite. Cette droite, prolongée, coupera l'axe des vitesses en un point R, et OR sera la *vitesse à l'origine*.

##### 5° Réaction du zinc sur une solution bouillante de chlorure de zinc.

Avant de passer à la relation des résultats de nos recherches, il nous reste encore à toucher un point.

Berzelius a fait connaître que le zinc réagissait avec une solution de chlorure de zinc à l'ébullition pour donner de l'oxychlorure de zinc avec mise en liberté d'hydrogène. Il importait de savoir si, dans les conditions de nos expériences, il y avait à compter avec ce fait. Il est clair que, dans l'affirmative, notre méthode eût été vicieuse, puisque le volume d'hydrogène dégagé aurait pu avoir pour origine non seulement l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique (ou sur un autre acide), mais encore l'action du zinc sur l'eau et le chlorure de zinc.

Nous avons traité un volume d'acide chlorhydrique à 60°, au titre de 15 pour 100, par du zinc en excès jusqu'à épuisement de celui-ci. Il n'y a pas eu de différence sensible entre la quantité d'hydrogène dégagé (455,597) ramenée à l'état sec, et sous la pression normale, et la quantité d'hydrogène disponible dans l'acide employé (455,687). Ces deux nombres peuvent être considérés comme identiques, en pratique, et nous pensons pouvoir conclure de ce qui précède que la méthode suivie dans ce travail est exacte. Toutefois, nous tenons à faire remarquer de nouveau, comme conséquence de ce qui précède, que l'on ne retrouvera absolument nos résultats que si l'on opère avec des sphères de zinc *de même dimension et de même composition*, en un mot, si l'on se place exactement dans les conditions où nous avons opéré. Au point de vue *absolu*, les mesures que nous avons faites sont donc sujettes à certaines réserves; mais, au point de vue *relatif*, elles nous paraissent présenter quelque utilité scientifique. C'est cette considération surtout qui nous engage à les faire connaître.

## V.

TABLEAUX DES RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

Dans une première série de déterminations, nous avons mesuré la vitesse de réaction du zinc, dans les conditions indiquées, avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, aux titres respectifs de

HCl pour 100.	HBr pour 100.	HI pour 100.	Volume d'acide employé.
5.....	11,1	17,5	70,75
10.....	22,2	35,0	35,36
15.....	33,3	52,5	23,6

Ces titres étaient calculés de manière que les solutions

renfermassent, dans chacun des trois cas, le même nombre de molécules d'acide.

Les températures *initiales* des réactions ont été 15°, 35° et 55° : elles comprenaient donc des intervalles égaux de 20°.

Pour chaque acide d'un titre déterminé, et pour chaque température, on a fait un nombre considérable de mesures de manière à éliminer, par une moyenne suffisamment générale, des perturbations dont l'origine nous est restée inconnue.

Nous pensons inutile de reproduire chaque détermination individuellement; nous nous bornerons à la relation des résultats définitifs moyens, pour ne pas donner à cet article un développement excessif. Nous mentionnerons cependant que les quelques pages qui suivent ont demandé un travail de plus d'une année.

Dans tous les Tableaux, la colonne marquée D contient le temps, exprimé en secondes, qui s'est écoulé depuis le moment de l'immersion du zinc dans l'acide jusqu'au dégagement du volume d'hydrogène indiqué dans la première colonne H en centimètres cubes.

La colonne *d* indique le temps nécessaire au débit de 50<sup>cc</sup> successifs d'hydrogène.

La colonne V donne la vitesse de la réaction, c'est-à-dire le quotient  $\frac{d}{50} = V$ . Cette valeur doit encore être divisée par la surface *utile* correspondante du métal, si l'on veut connaître la vitesse pour l'*unité de surface*. Le calcul est indiqué plus loin pour la *vitesse à l'origine*.

Température = 15°.

H.	HCl à 5 pour 100.			HCl à 10 pour 100.			HCl à 15 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	714	714	0,070	301	301	0,166	106	106	0,470
100.....	1152	438	0,114	455	154	0,324	151	45	1,111
150.....	1478	326	0,153	561	106	0,471	192	41	1,210
200.....	1755	277	0,180	649	88	0,568	233	41	1,210
250.....	2005	250	0,200	731	82	0,610	276	43	1,160
300.....	2249	244	0,205	813	82	0,610	323	47	1,062
350.....	2487	238	0,210	899	86	0,581	377	54	0,921
400.....	2731	244	0,205	995	96	0,520	440	63	0,783
450.....	2983	252	0,198	1106	111	0,450	514	74	0,670
500.....	3253	270	0,185	1239	133	0,375	602	88	0,565
550.....	3556	303	0,165	1392	153	0,325	705	103	0,486
600.....	3908	352	0,142	1573	181	0,275	826	121	0,412
650.....	4331	423	0,118	1788	215	0,232	968	142	0,352
700.....	4831	500	0,100	2044	256	0,195	1140	172	0,291
750.....	5441	610	0,082	2356	312	0,160	1344	204	0,245
800.....	6234	793	0,063	2746	390	0,128	1604	260	0,192
850.....	7234	1000	0,050	3283	537	0,093	1949	345	0,145
900.....	8796	1562	0,032	4018	735	0,068	2439	490	0,102
950.....	11296	2500	0,020	5082	1064	0,047	3153	714	0,070
1000.....	15462	4166	0,012	6748	1666	0,030	4289	1136	0,044
050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
145.....	Fin de la réaction.								

Température = 35°.

H.	HCl à 5 pour 100.			HCl à 10 pour 100.			HCl à 15 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	462	462	0,108	96	96	0,520	44	44	1,132
100.....	705	243	0,205	148	52	0,960	64	20	2,500
150.....	892	187	0,267	194	46	1,086	86	22	2,212
200.....	1058	166	0,300	239	45	1,100	112	26	1,940
250.....	1214	156	0,320	286	47	1,055	141	29	1,725

Température = 35° (suite).

H.	HCl à 5 pour 100.			HCl à 10 pour 100.			HCl à 15 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
300.....	1371	157	0,318	338	52	0,960	174	33	1,518
350.....	1532	161	0,310	395	57	0,865	211	37	1,328
400.....	1700	168	0,298	460	65	0,760	255	44	1,132
450.....	1878	178	0,280	534	74	0,670	305	50	1,000
500.....	2070	192	0,260	620	86	0,582	362	57	0,872
550.....	2282	212	0,235	720	100	0,500	428	66	0,750
600.....	2525	243	0,205	835	115	0,432	505	77	0,642
650.....	2815	290	0,172	973	138	0,362	597	92	0,543
700.....	3172	357	0,140	1139	166	0,300	708	111	0,449
750.....	3606	434	0,115	1344	205	0,243	845	137	0,365
800.....	4132	526	0,095	1594	250	0,200	1011	166	0,300
850.....	4826	694	0,072	1912	318	0,157	1230	219	0,228
900.....	5718	892	0,056	2328	416	0,120	1505	277	0,180
950.....	6937	1219	0,041	2902	574	0,087	1889	384	0,130
1000.....	8499	1562	0,032	3735	833	0,060	2457	568	0,088
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 55°.

H.	HCl à 5 pour 100.			HCl à 10 pour 100.			HCl à 15 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	178	178	0,280	34	34	1,453	24	24	2,083
100.....	276	98	0,510	60	26	1,923	35	11	4,545
150.....	346	70	0,714	85	25	1,975	45	10	5,000
200.....	408	62	0,810	113	28	1,794	58	13	3,846
250.....	470	62	0,800	144	31	1,615	73	15	3,333
300.....	538	68	0,734	178	34	1,464	90	17	2,857
350.....	614	76	0,660	216	38	1,320	111	21	2,389
400.....	699	85	0,587	258	42	1,175	136	25	2,000
450.....	793	94	0,530	305	47	1,055	165	29	1,712
500.....	899	106	0,470	358	53	0,943	200	35	1,428
550.....	1022	123	0,407	419	61	0,820	241	41	1,228
600.....	1164	142	0,351	491	72	0,690	289	48	1,041

Température = 55° (suite).

H.	HBr à 5 pour 100.			HBr à 10 pour 100.			HBr à 15 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
650.....	1332	168	0,298	577	86	0,581	347	58	0,860
700.....	1539	207	0,241	682	105	0,475	417	70	0,714
750.....	1791	252	0,198	809	127	0,394	503	86	0,582
800.....	2105	314	0,158	970	161	0,310	610	107	0,469
850.....	2505	400	0,125	1178	208	0,240	747	137	0,365
900.....	3031	526	0,095	1448	270	0,185	928	181	0,275
950.....	3777	746	0,067	1832	384	0,130	1183	255	0,196
1000.....	5093	1316	0,038	2457	625	0,080	1593	410	0,122
1050.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1100.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 15°.

H.	HBr à 11,1 pour 100.			HBr à 22,2 pour 100.			HBr à 33,3 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"
50.....	410	410	0,121	124	124	0,403	45	45	1,100
100.....	590	180	0,277	169	45	1,100	60	15	3,333
150.....	722	132	0,378	195	26	1,923	71	11	4,812
200.....	843	121	0,414	217	22	2,272	81	10	5,000
250.....	960	117	0,427	239	22	2,272	93	12	4,411
300.....	1080	120	0,416	262	23	2,120	106	13	3,846
350.....	1208	128	0,390	288	26	1,923	121	15	3,333
400.....	1347	139	0,360	319	31	1,613	139	18	2,777
450.....	1498	151	0,331	357	38	1,316	161	22	2,270
500.....	1662	164	0,305	401	44	1,136	186	25	2,000
550.....	1844	182	0,274	455	54	0,926	214	28	1,785
600.....	2050	206	0,242	522	67	0,746	249	35	1,429
650.....	2278	228	0,219	609	87	0,571	293	44	1,136
700.....	2540	262	0,190	724	115	0,434	351	58	0,862
750.....	2838	298	0,167	875	151	0,331	428	77	0,649
800.....	3190	352	0,142	1079	204	0,245	541	113	0,442
850.....	3628	438	0,114	1361	282	0,177	704	63	0,305
900.....	4160	532	0,094	1745	384	0,130	950	246	0,203

Température = 15° (Suite).

H.	HBr à 11,1 pour 100.			HBr à 22,2 pour 100.			HBr à 33,3 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
950.....	4854	694	0,072	2288	543	0,092	1350	400	0,15
1000.....	5965	1111	0,045	3094	806	0,062	2008	658	0,07
1050.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1100.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 35°.

H.	HBr à 11,1 pour 100.			HBr à 22,2 pour 100.			HBr à 33,3 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"
50.....	230	230	0,210	48	48	1,041	12	12	4,
100.....	322	92	0,540	64	16	3,125	16	4	12,
150.....	375	53	0,942	76	12	4,167	21	5	9,
200.....	418	43	1,162	87	11	4,545	27	6	8,
250.....	455	37	1,353	99	12	4,167	34	7	7,
300.....	492	37	1,353	113	14	3,650	42	8	6,
350.....	535	43	1,165	129	16	3,200	51	9	5,
400.....	583	48	1,043	147	18	2,720	62	11	4,
450.....	649	66	0,750	168	21	2,340	74	12	4,
500.....	715	66	0,750	194	26	1,940	89	15	3,
550.....	790	75	0,665	225	31	1,580	107	18	2,
600.....	878	88	0,565	265	40	1,255	129	22	2,
650.....	985	107	0,465	316	51	0,975	158	29	1,
700.....	1120	135	0,370	381	65	0,766	195	37	1,
750.....	1286	166	0,300	464	83	0,600	244	49	1,
800.....	1513	227	0,220	576	112	0,445	313	69	0,
850.....	1816	303	0,165	723	147	0,340	413	100	0,
900.....	2236	420	0,119	929	206	0,242	549	136	0,
950.....	2886	650	0,077	1232	303	0,165	749	200	0,
1000.....	3998	1112	0,045	1732	500	0,100	1071	322	0,
1050.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1100.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 55°.

H.	HBr à 11,1 pour 100.			HBr à 22,2 pour 100.			HBr à 33,3 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
	0.....	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	173	173	0,581	32	32	3,57	»	»	»
100.....	205	32	1,560	41	9	5,62	16	16	6,25
150.....	227	22	2,272	49	8	6,20	»	»	»
200.....	249	22	2,272	58	9	5,65	22	6	16,66
250.....	273	24	2,100	68	10	5,00	»	»	»
300.....	299	26	1,923	79	11	4,54	33	11	9,09
350.....	327	28	1,762	91	12	4,15	»	»	»
400.....	358	31	1,600	105	14	3,57	48	15	6,40
450.....	393	35	1,408	121	16	3,12	57	9	5,45
500.....	433	40	1,245	139	18	2,67	68	11	4,54
550.....	481	48	1,045	161	22	2,26	81	13	3,76
600.....	537	56	0,890	187	26	1,89	97	16	3,10
650.....	605	68	0,730	219	32	1,53	118	21	2,39
700.....	688	83	0,600	262	43	1,15	146	28	1,77
750.....	801	113	0,440	318	56	0,89	183	37	1,35
800.....	951	150	0,332	394	76	0,66	238	51	0,98
850.....	1155	204	0,245	499	105	0,47	304	70	0,71
900.....	1449	294	0,170	644	145	0,33	395	91	0,50
950.....	1925	476	0,105	856	212	0,23	538	143	0,35
1000.....	2591	666	0,075	1178	322	0,15	751	213	0,23
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 15°.

H.	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
	0.....	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	1000	1000	0,050	322	322	0,155	272	272	0,185
100.....	1555	555	0,090	510	188	0,265	353	81	0,615
150.....	1965	410	0,122	646	136	0,368	400	47	1,065
200.....	2308	343	0,145	756	110	0,454	442	42	1,185
250.....	2611	303	0,165	852	96	0,518	485	43	1,140
300.....	2901	290	0,172	945	93	0,534	532	47	1,050
350.....	3181	280	0,178	1042	97	0,515	584	52	0,945

Température = 15° (Suite).

H.	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
	0.....	»	»	»	»	»	»	»	»
400.....	3475	294	0,170	1148	106	0,470	644	60	0,830
450.....	3793	318	0,157	1269	121	0,412	713	69	0,725
500.....	4145	352	0,142	1409	140	0,355	794	81	0,615
550.....	4529	384	0,130	1570	161	0,310	891	97	0,515
600.....	4966	437	0,114	1758	188	0,265	1010	119	0,420
650.....	5466	500	0,100	1980	222	0,225	1157	147	0,340
700.....	6040	574	0,087	2240	260	0,192	1339	182	0,275
750.....	6734	694	0,072	2564	324	0,154	1571	232	0,215
800.....	7596	862	0,058	2973	409	0,122	1856	285	0,175
850.....	8786	1190	0,042	3516	543	0,092	2213	357	0,140
900.....	10037	1851	0,027	4273	757	0,066	2713	500	0,100
950.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1000.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 35°.

H.	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
	0.....	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	806	806	0,062	434	434	0,115	165	165	0,302
100.....	1229	423	0,118	666	232	0,215	202	37	1,355
150.....	1549	320	0,156	841	175	0,285	224	22	2,275
200.....	1819	270	0,185	986	145	0,345	244	20	2,500
250.....	2066	247	0,202	1111	125	0,400	264	20	2,500
300.....	2301	235	0,212	1222	111	0,450	287	23	2,160
350.....	2528	227	0,220	1325	103	0,486	313	26	1,920
400.....	2753	225	0,222	1425	100	0,500	344	31	1,612
450.....	2982	229	0,218	1521	96	0,520	380	36	1,380
500.....	3220	238	0,210	1621	100	0,500	426	46	1,090
550.....	3470	250	0,200	1725	104	0,480	482	56	0,890
600.....	3740	270	0,185	1838	113	0,440	551	69	0,720
650.....	4025	285	0,175	1975	137	0,365	637	86	0,575
700.....	4347	322	0,155	2138	163	0,305	747	110	0,454
750.....	4717	370	0,135	2334	196	0,235	880	133	0,375

Température = 35° (Suite).

H.	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
800.....	5180	463	0,108	2577	243	0,205	1041	161	0,310
850.....	5761	581	0,086	2889	312	0,160	1249	208	0,240
900.....	6542	781	0,064	3320	431	0,116	1519	270	0,185
950.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1000.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 55°.

H.	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
	D.	d.	V.	D.	d.	V.	D.	d.	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	1666	1656	0,030	274	274	0,182	20	20	2,500
100.....	2459	793	0,063	414	140	0,357	35	15	3,333
150.....	2905	446	0,112	508	94	0,532	46	11	4,545
200.....	3213	308	0,162	582	74	0,675	58	12	4,166
250.....	3445	232	0,215	639	57	0,877	72	14	3,571
300.....	3637	192	0,260	688	49	1,020	88	11	3,090
350.....	3812	175	0,286	734	46	1,087	107	19	2,575
400.....	3975	163	0,305	779	45	1,111	130	21	2,185
450.....	4137	162	0,308	826	47	1,050	157	27	1,851
500.....	4300	163	0,305	877	51	0,965	189	32	1,562
550.....	4469	169	0,295	936	59	0,835	228	39	1,280
600.....	4650	181	0,275	1007	71	0,706	273	45	1,090
650.....	4848	198	0,252	1091	84	0,590	328	55	0,903
700.....	5071	223	0,224	1192	101	0,495	395	67	0,742
750.....	5321	250	0,200	1320	128	0,388	476	81	0,616
800.....	5624	303	0,165	1474	154	0,324	577	101	0,491
850.....	6008	384	0,130	1678	204	0,245	607	130	0,385
900.....	6534	526	0,095	1938	260	0,192	877	170	0,294
950.....	7269	735	0,068	2308	370	0,135	1109	232	0,215
1000.....	»	»	»	2965	657	0,076	1466	357	0,140
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

## VI.

## EXAMEN DES RÉSULTATS.

Pour plus de facilité, nous procéderons d'abord à l'examen des résultats obtenus à l'aide de chacun des trois acides pris isolément, puis nous passerons à leur comparaison.

## 1° Acide chlorhydrique (Courbe directrice).

Traçons, d'après les conventions établies plus haut, les courbes montrant comment varie la vitesse de la réaction avec la concentration et la température. On aura, pour chaque température, les trois courbes I, II, III des fig. 5, 6 et 7.

Si l'on comparait immédiatement ces courbes entre elles, on s'assurerait sans peine qu'elles ne permettent pas d'arriver à une conclusion simple. A égalité de température, il ne paraît pas y avoir de relation entre la durée totale de la dissolution de la sphère de zinc et la concentration de l'acide. En effet, les trois concentrations sont entre elles comme 1 : 2 : 3, tandis que les durées D de la réaction, jusqu'à mise en liberté de 1000<sup>cc</sup> d'hydrogène, sont entre elles comme :

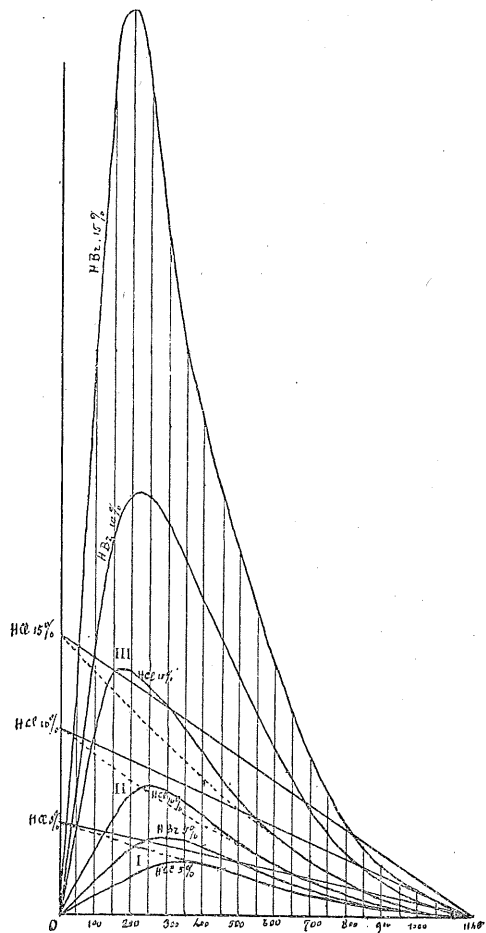
Températures.	Rapports de D.	Ou bien
15.....	15462 : 6748 : 4289	3,605 : 1,563 : 1
35.....	8499 : 3735 : 2457	3,459 : 1,520 : 1
55.....	5093 : 2457 : 1593	3,197 : 1,542 : 1

c'est-à-dire qu'elles ne sont pas proportionnelles à la concentration.

Mais, dans cette manière de calculer, on embrasse deux époques bien différentes dans le phénomène chimique : la première, pendant laquelle la vitesse va aug-

mentant, malgré l'abaissement du titre de l'acide, et la seconde pendant laquelle la vitesse diminue alors que le

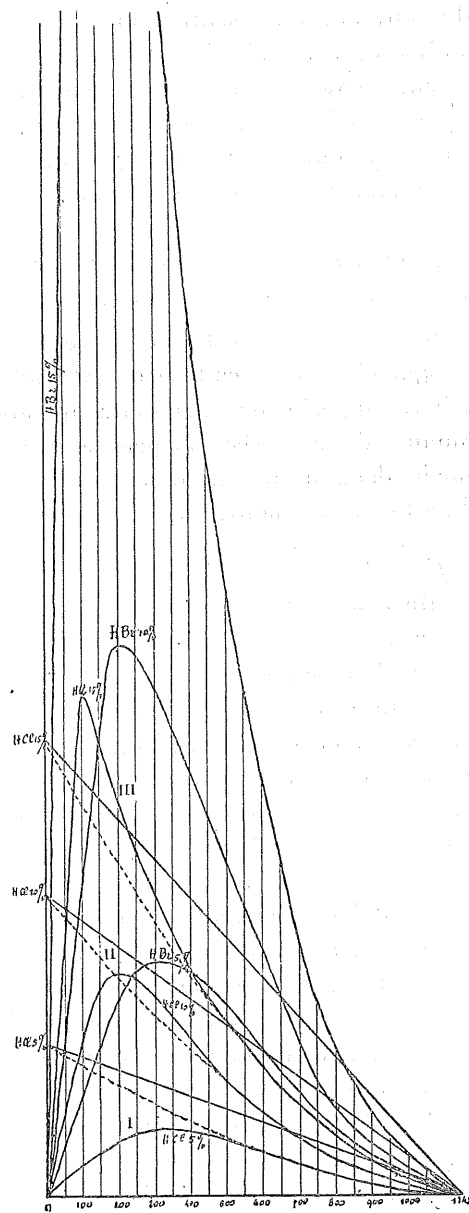
Fig. 5.



Température : 15°.

titre diminue aussi. Nous avons nommé la première l'époque d'induction. Elle ne paraît pas, d'après l'exa-

Fig. 6.



Température : 35°.



men des courbes, en relation simple avec la concentration et elle fait, dès lors, sentir son influence sur le résultat final. Il est très facile de s'assurer graphiquement si, pour chaque courbe, l'arc correspondant à la seconde époque répond à la variation de la vitesse telle que celle-ci doit se produire, avec une sphère, dans le cas où elle diminuerait proportionnellement à la concentration.

On se rappelle (voir plus haut) qu'il suffit de multiplier les ordonnées de la courbe par  $(\sqrt[3]{n})^2$  ( $n$  marquant le degré de consommation du titre de l'acide) et de s'assurer si la nouvelle ligne obtenue de cette façon est une droite.

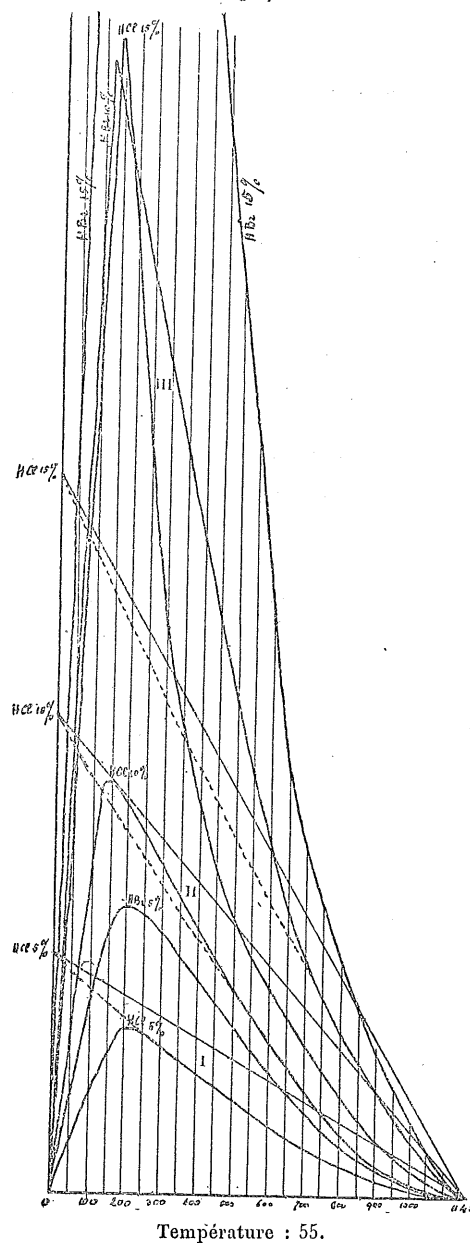
En fait, il est superflu de faire cette opération pour chaque ordonnée de la courbe; on peut se borner à l'effectuer pour les deux ordonnées correspondant, l'une à la mise en liberté de la moitié de l'hydrogène possible (soit  $\frac{1145^{\text{cc}}}{2}$ ), l'autre au  $\frac{3}{4}$  de ce volume ( $\frac{3}{4} \times 1145^{\text{cc}}$ ), et de vérifier ensuite si la droite qui unit les deux points ainsi obtenus passe véritablement par le point  $1145^{\text{cc}}$ , qui marque la fin de la réaction.

On constate qu'il en est effectivement ainsi pour chacune des courbes de l'acide chlorhydrique.

On est donc autorisé à conclure que si, à la vérité, la vitesse de la réaction n'est pas, au début, proportionnelle à la concentration de l'acide, elle finit par s'établir telle quand la période d'induction est passée.

En prolongeant les droites ainsi définies jusqu'à leur rencontre avec l'axe des ordonnées à l'origine, elles interceptent, sur cet axe, des longueurs que nous pourrions considérer comme représentant les vitesses à l'origine, c'est-à-dire les vitesses que l'on constaterait si l'on soumettait à la dissolution une surface constante de zinc égale à la surface de la sphère, abstraction faite de l'époque de l'induction.

Fig. 7.



Voici le relevé de ces vitesses à l'origine (1) :

Concentration de l'acide.	15° V.	35° V.	55° V.
5 pour 100.....	0,472	0,755	1,210
10 pour 100.....	0,936	1,527	2,420
15 pour 100.....	1,440	2,280	3,600

Elles sont donc entre elles, pour une même température, d'une manière très satisfaisante, comme les concentrations de l'acide.

Une remarque curieuse est la suivante :

En général (voir *fig. 5, 6 et 7*), les droites laissent les courbes des vitesses en dessous d'elles; mais pour la concentration de 15 pour 100 le contraire s'observe, et d'une manière d'autant plus accentuée que la température est plus élevée. La raison de cette particularité est facile à trouver. Les droites que nous avons en vue exprimeraient comment varie la vitesse, non seulement dans le cas où la surface du métal demeurerait constante, mais encore dans le cas où la température ne changerait pas pendant toute la durée de l'acte chimique. Or nous avons vu, dans les recherches préliminaires, que la température du zinc pouvait dépasser la température du milieu dans lequel le métal se trouve, lorsque la réaction chimique est trop vive au début; la vitesse de dégagement de l'hydrogène augmente donc dans la même mesure et la courbe dépasse la droite. Plus exactement, si, au lieu de rapporter le phénomène à la droite en question, on le rapporte à la courbe que l'on peut tracer d'après l'équation établie plus haut (puisque l'on connaît maintenant la vitesse à l'origine), on aura un

(1) Ces valeurs de V doivent être divisées par 226,8 (surface de la sphère à l'origine), si l'on veut connaître la vitesse par millimètre carré.

Dans le cas de l'emploi du cylindre en zinc, de 17<sup>mm</sup> de diamètre, on a des valeurs plus petites de 3 pour 100 environ (voir plus haut pour la raison de ce fait).

critérium pour reconnaître si la température du zinc dépasse celle du milieu, car alors la courbe observée dépassera la courbe calculée.

Nous dirons que la courbe calculée est la courbe *directrice*. Elle a été tracée en pointillé, pour chaque dissolution, sur les *fig. 5, 6 et 7*.

Les résultats sont évidents.

## 2° Acide chlorhydrique (*Influence de la conductibilité électrique*).

Nous avons préparé des solutions de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique de plus en plus riches en sel et de moins en moins riches en acide, en partant de volumes mesurés d'acide à 10 pour 100 et en y dissolvant du zinc jusqu'à ce que le volume d'hydrogène dégagé correspondît aux divers points marqués sur l'axe des abscisses de nos courbes d'après les conventions établies plus haut.

Ainsi, quand on se sert de 353<sup>cc</sup>, 6 de HCl à 10 pour 100, capable de débiter, en tout, 11 450<sup>cc</sup> d'hydrogène sec à 15° et sous 760<sup>mm</sup>, il faudra laisser dégager 500<sup>cc</sup> de H pour avoir la solution correspondant à la première abscisse de nos courbes; un deuxième volume d'acide de 353<sup>cc</sup>, 6 correspondra au deuxième point des courbes quand il aura fourni 1000<sup>cc</sup> d'hydrogène, et ainsi de suite.

Il est clair qu'en opérant de cette façon on réalisait le mieux les conditions qui se produisaient pendant les actes chimiques de dissolution de zinc dans nos expériences.

Pour la détermination des conductibilités, nous avons fait usage de la méthode des courants alternatifs produits par un appareil à traîneau de du Bois-Reymond. La résistance au courant étant la plus faible pour l'acide pur, nous avons rapporté les résistances des solutions successives à celle-là, d'autant plus qu'il importait, pour notre travail, non pas tant de connaître les résistances ou les

conductibilités absolues des liquides, mais bien leur variation à mesure qu'ils s'enrichissaient de chlorure de zinc. Il est bien entendu que la précision de ces nombres est en relation avec la méthode qui les a fournis et sujette, peut-être, à quelque amélioration.

On constate que la résistance des acides est loin d'être constante à mesure que ceux-ci deviennent des solutions de chlorure de zinc; elle va en augmentant assez rapidement pour être doublée quand on a affaire à un liquide qui, sur un volume initial de 353<sup>cc</sup>, 6 de HCl, a fourni 670<sup>cc</sup> d'hydrogène. Voici, au surplus, les résultats des mesures pour la température de 18° :

Hydrogène fourni. cc	Résistance électrique.
0.....	1
100.....	1,10
200.....	1,20
300.....	1,31
400.....	1,45
500.....	1,61
600.....	1,82
700.....	2,09
800.....	2,53

Il résulte de là que, si, peut-être, la conductibilité électrique a une influence sur la vitesse de la réaction pendant l'époque de l'induction, elle n'a pas d'influence sensible pendant la seconde époque.

Nous avons vu que la vitesse de la réaction des acides n'est pas en relation simple ou évidente avec la conductibilité électrique après l'époque de l'induction. Il est donc utile, en présence surtout des affirmations de de la Rive, d'examiner si une telle relation n'existe pas pendant le temps de l'induction.

Pour cela, nous avons mesuré comment variait la vitesse de réaction du zinc avec de l'acide chlorhydrique

à 15 pour 100 et à la température constante de 35°, lorsque l'on dépose, par voie de précipitation chimique, sur le métal un léger enduit de platine, de plomb, de cuivre ou d'or.

Il nous a paru, en effet, que si l'induction était due à un acte d'électrolyse, la vitesse de la réaction devait varier d'un cas à l'autre, durant l'époque de l'induction, dans l'ordre des variations de la force électromotrice des couples de métaux employés (1).

Nous avons fait usage du zinc en cylindre, à surface constante, et d'un volume d'acide capable de fournir 500<sup>cc</sup> d'hydrogène.

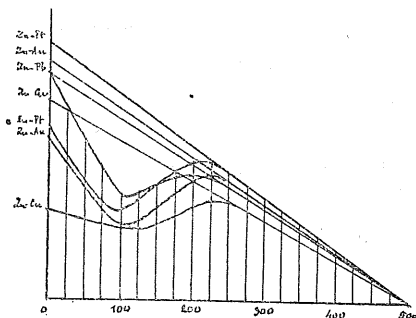
Voici les résultats numériques obtenus :

Hydrogène dégagé.	Vitesse			
	Zn platiné.	Zn doré.	Zn cuivré.	Zn plombé.
0.....	»	»	»	»
25.....	0,650	0,595	0,595	0,925
50.....	0,490	0,471	0,396	0,757
75.....	0,446	0,403	0,382	0,625
100.....	0,454	0,367	0,373	0,510
125.....	0,490	0,367	0,367	0,543
150.....	0,532	0,410	0,378	0,572
175.....	0,595	0,475	0,423	0,641
200.....	0,675	0,555	0,480	0,637
225.....	0,710	0,625	0,532	0,641
250.....	0,637	0,641	0,520	0,581
275.....	0,575	0,575	0,480	0,510
300.....	0,510	0,510	0,423	0,446
325.....	0,445	0,438	0,382	0,384
350.....	0,382	0,382	0,312	0,342
375.....	0,315	0,315	0,260	0,297
400.....	0,250	0,255	0,213	0,255
425.....	0,188	0,201	»	0,208
450.....	0,125	»	»	»
475.....	»	»	»	»
500.....	Fin de la réaction.			

(1) N. B. — Peut-être se passe-t-il ici une action thermo-électrique dans le cas d'une inégalité de température entre le métal et le bain acide, ou bien entre les diverses régions du métal lui-même.

La fig. 8 traduit les résultats graphiquement. Le diagramme de l'époque d'induction est complètement modifié. La vitesse débute par une grande valeur, puis elle va di-

Fig. 8.



minuant, passe par un minimum et se relève pour se raccorder à la droite qui traduit la proportionnalité de la vitesse avec la concentration.

Il résulte évidemment de là que la période d'induction est celle pendant laquelle l'acide, par une action lente, prépare à la surface du métal une infinité de couples électriques, en mettant à nu le plomb contenu en petite quantité dans le métal qui a servi à nos expériences. Si, dans les derniers essais, la vitesse diminue pour passer par un minimum après un certain temps, c'est que très probablement l'hydrogène, mis en liberté, chasse devant lui les parcelles de métal étranger et diminue par là le nombre de couples actifs.

Les observations de de la Rive paraissent, par conséquent, confirmées. On se rappelle d'ailleurs que, dans sa manière d'opérer, les mesures ne s'étendaient pas au delà de la période d'induction. Cependant la question n'est pas si simple qu'elle le paraît.

La vitesse de la réaction devrait, en effet, être la plus grande avec le métal qui engendre, par son contact avec

le zinc, la plus grande force électromotrice et diminuer de l'un à l'autre dans l'ordre de la série électromotrice ; mais il n'en est rien. Le plomb donne la plus grande vitesse dès le début, puis le platine, l'or et le cuivre. En outre, si l'on détermine pour chacun des quatre cas la *vitesse à l'origine*, on voit que l'ordre précédent ne se conserve pas. Le platine prend la tête, puis l'or, le plomb et le cuivre ; tandis que le plomb devrait se trouver à la fin de la série.

Nous devons donc admettre, indépendamment de toute autre hypothèse à venir, que l'action de la dissolution d'un métal dans un acide n'est pas exclusivement le résultat d'une action électrolytique, bien que celle-ci joue un rôle considérable dans le phénomène.

### 3° Influence du frottement intérieur des liquides.

Dans ses recherches sur la vitesse de dissolution du magnésium dans les acides, Kajander <sup>(1)</sup> dit que celle-ci est inversement proportionnelle au frottement intérieur des liquides.

Ce chimiste n'a pas opéré avec des liquides successivement plus riches en sels de magnésium et plus pauvres en acides. Il a additionné les solutions acides d'un poids plus ou moins considérable de sels étrangers dont le métal n'est pas déplacé par le magnésium, puis il a déterminé comment variait la vitesse à mesure que l'on augmentait la concentration du liquide.

Voici le résultat de ses expériences :

(<sup>1</sup>) *Loc. cit.*, p. 2055.

	Poids du sel dissous dans 1 <sup>lit</sup> d'eau.	Vitesse de la dissolution du magnésium.
Na NO <sup>3</sup> . . . . .	128,0	0,0132
	276,0	0,0095
K NO <sup>3</sup> . . . . .	69,0	0,0151
	132,0	0,0150
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	17,8	0,0107
	35,6	0,0097
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	44,0	0,0097
	111,0	0,0083

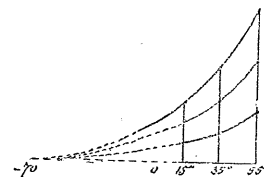
Par conséquent, surtout en ce qui concerne les trois derniers sels, la vitesse de la réaction ne subit pas des variations bien sensibles, même quand le liquide contient des quantités très différentes des sels. Il est donc fort probable que, si le frottement intérieur des solutions successives de chlorure de zinc doit entrer comme facteur dans la vitesse de la réaction, son effet ne devient sensible que si l'on augmente, par une addition spéciale, la quantité de sel qui se produit dans notre manière d'opérer. Nous nous proposons, au surplus, de soumettre dans un travail ultérieur cette question du frottement intérieur à un examen spécial.

#### 4° Influence de la température.

Il est très aisé de connaître cette influence, pour chacune des concentrations d'acide, si l'on relève sur trois courbes (*fig. 9*) les *vitesse*s à l'origine, en prenant pour abscisses les températures auxquelles elles se rapportent. On obtient ainsi trois arcs qui sont probablement asymptotiques à l'axe des températures. Ils ont ceci de remarquable qu'ils paraissent converger vers un point unique situé de 60° à 70° sous le zéro du thermomètre, de sorte que, du moins en pratique, il existerait une température pour

laquelle la réaction de l'acide chlorhydrique et du zinc serait nulle, *quelle que soit la concentration*. Serait-il téméraire de rappeler qu'effectivement le zinc ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique liquéfié par le froid,

Fig. 9.



et qu'en outre le point de liquéfaction de cet acide n'est pas éloigné de 70° sous zéro ?

On voit d'ailleurs que l'influence de la température est plus prononcée avec un acide à concentration forte. Le résultat avec le zinc n'a donc pas le caractère de simplicité que le marbre <sup>(1)</sup> offre dans des conditions semblables.

#### 5° Acide chlorhydrique à concentration élevée.

D'après F. Kohlrausch, une solution d'acide chlorhydrique présente le maximum de conductibilité électrique pour un titre de 21 pour 100.

Il était intéressant, à cause des travaux de Kajander et de de la Rive, de s'assurer si l'acide à ce degré de concentration dissoudrait aussi le zinc plus rapidement que toute autre solution.

Les mesures de volumes de gaz dégagé n'ont aucune valeur quantitative, parce que l'on ne peut éviter, avec ces fortes concentrations, un entraînement de HCl par l'hydrogène. Cependant on observe, malgré l'entraînement plus pro-

(1) Voir *Bulletin de l'Académie de Belgique*, 3<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 173.  
*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. XI. (Août 1887.)

noncé auquel donnent lieu des acides à 25, 30 ou 34 pour 100, que ceux-ci dissolvent le zinc beaucoup plus vite qu'un acide à 21 pour 100. Une relation avec la conductibilité électrique ne paraît donc pas sensible.

### 6° Acide bromhydrique.

Cet acide fournit des résultats curieux, que nous ne pouvons encore expliquer.

On observe, en premier lieu, une vitesse de la réaction considérablement plus grande qu'avec l'acide chlorhydrique; elle est, selon la concentration et selon la température, de deux à cinq fois plus forte, toutes conditions égales d'ailleurs.

Ensuite, on ne peut plus saisir de proportionnalité avec la concentration, même pour un acide déterminé, quels qu'en soient le titre ou la température: la courbe obtenue ne peut être remplacée par une droite en appliquant le calcul mentionné plus haut.

On pourrait être tenté d'attribuer à des variations plus grandes de la température du métal les perturbations observées ici, mais nous pensons qu'elle ne peut pas intervenir comme cause, mais plutôt à titre d'effet; car, pour que la température s'élève, il faut au préalable que la réaction s'emporte. Dès lors il est évident que, pour l'acide bromhydrique, la réaction s'emporte plus facilement que pour l'acide chlorhydrique. Il est clair, toutefois, qu'ensuite la chaleur résultante agira à son tour pour accélérer le phénomène, de manière que celui-ci fera *avalanche*, si l'on peut s'exprimer ainsi.

Nous avons vérifié l'exactitude de ce qui précède par une expérience spéciale.

On a opéré de manière à maintenir la température du métal aussi constante que possible par un courant d'eau circulant sous la surface attaquée par l'acide. L'arrange-

ment permettant de réaliser cette condition est facile à concevoir. Un cylindre de zinc, préparé comme pour une expérience à *surface constante*, a été évidé de manière à ne plus présenter qu'une épaisseur de 1<sup>mm</sup>, puis on faisait arriver par l'intérieur de la cavité et contre le fond un jet d'eau rapide à température constante.

Les résultats sont assez remarquables pour être reproduits. Nous y joignons ceux d'un essai comparatif fait avec de l'acide chlorhydrique moléculairement à la même concentration. Elle était de 33,3 pour 100 pour l'une et de 15 pour 100 pour l'autre; la température était de 36°. Nous avons choisi cette forte concentration, parce que c'est surtout alors que les perturbations indiquées ont été observées; mais, au lieu d'opérer avec un volume d'acide capable de fournir 1145<sup>cc</sup> d'hydrogène, nous avons pris un volume donnant seulement 500<sup>cc</sup> d'hydrogène pour diminuer la tendance à l'échauffement.

Le Tableau suivant contient les résultats numériques:

Volumes d'hydrogène dégagés.	Vitesse pour	
	HBr.	HCl.
0.....	—	—
25.....	0,277	0,147
50.....	1,136	0,230
75.....	1,785	0,295
100.....	1,666	0,350
25.....	1,562	0,400
50.....	1,470	0,435
75.....	1,350	0,455
200.....	1,250	0,470
25.....	1,142	0,472
50.....	1,038	0,467
75.....	0,934	0,455
300.....	0,833	0,417
25.....	0,730	0,378
50.....	0,610	0,320
75.....	0,510	0,269

deux acides conduisent, par conséquent, à des vitesses à l'origine sensiblement égales entre elles.

8° *Considérations générales sur les faits précédents.*

Dans un travail que nous avons rappelé souvent, l'un de nous a montré que les vitesses de réaction du marbre avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et d'autres encore, sont les mêmes. Il n'en est pas ainsi dans le cas du zinc, comme nous venons de le voir; l'acide bromhydrique réagit beaucoup plus facilement que les deux autres.

Nous ne connaissons pas la raison de ce fait, mais il semble utile de s'assurer qu'il est impossible d'expliquer nos résultats en faisant intervenir les facteurs qui paraissent, à première vue, devoir jouer un rôle dans la question.

Nous examinerons donc successivement :

- 1° L'influence de la conductibilité électrique de l'acide;
- 2° La chaleur de neutralisation des acides;
- 3° La solubilité dans l'eau des sels haloïdes de zinc.

1° Si l'on calcule, au moyen des données généralement admises (1), la conductibilité électrique des trois acides, pour les titres inférieurs par exemple, on trouve :

	Conductibilité.
HCl à 5 pour 100 et à 18° . . . . .	0,000032925
HBr à 11,1 pour 100 et à 18° . . . . .	0,000041898
HI à 17,5 pour 100 et à 18° . . . . .	0,000044250

En posant la conductibilité de l'acide chlorhydrique égale à 1, on obtient le rapport

$$1 : 1,27 : 1,34,$$

(1) PFAUNDLER, *Lehrbuch der Physik*, t. III, p. 344 (8° édition).

qui montre, à l'évidence, que la vitesse de la réaction n'est pas en relation simple avec la conductibilité électrique des liquides. Ceci s'accorde avec une observation déjà mentionnée plus haut, mais nous écarte encore des conclusions formulées par de la Rive.

2° La chaleur de neutralisation des acides a été trouvée sensiblement constante pour une même base.

Ainsi pour NaOH, Thomsen donne (1) :

13740 calories pour . . . . .	HCl.
13750        »       . . . . .	HBr.
13680        »       . . . . .	HI.

Ce n'est donc pas dans ce fait qu'il faut chercher l'explication des résultats que nous avons trouvés.

3° La solubilité dans l'eau des sels haloïdes du zinc n'a été déterminée avec précision, à notre connaissance du moins, que pour le chlorure; mais, d'une manière générale, on peut dire qu'elle est moins grande pour le bromure et moins encore pour l'iodure: ceci n'est donc pas non plus en état de nous éclairer.

9° *Acide sulfurique.*

En étendant ces recherches à l'acide sulfurique, nous avons constaté que la vitesse de la réaction est, avec cet acide, d'une lenteur telle qu'il n'est guère possible de la mesurer avec quelque exactitude pour des concentrations correspondant à HCl à 5 pour 100 ou HCl à 10 pour 100. Nous avons donc limité notre examen à un acide à 20,14 pour 100, équivalant à HCl à 15 pour 100. De plus, le zinc non enduit au préalable d'une couche d'un métal étranger donne une période d'induction qui peut durer plu-

(1) THOMSEN, *Thermochem. Untersuchungen*, t. I, p. 294.

sieurs heures. Pour ce motif, nous avons opéré, comme dans le paragraphe précédent, en couvrant la surface du zinc d'une mince couche de plomb, en la touchant un instant à l'aide d'un pinceau imbibé d'une solution étendue d'acétate de plomb.

La température était à 36° et le volume d'acide mesuré pour donner 500<sup>cc</sup> d'hydrogène. Les résultats sont donc à comparer avec ceux que donne le zinc plombé employé précédemment.

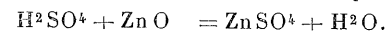
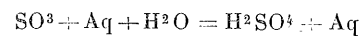
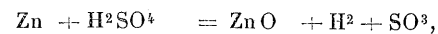
Hydrogène dégagé.	Vitesse.	Hydrogène dégagé.	Vitesse.
0.....	»	250	0,030
25.....	0,090	275	0,024
50.....	0,045	300	0,019
75.....	0,053	325	0,017
100.....	0,057	350	0,014
125.....	0,057	375	0,012
150.....	0,058	400	0,010
175.....	0,053	425	»
200.....	0,047	475	»
225.....	0,039	500	Fin.

L'allure du phénomène reste la même, mais la vitesse de la réaction est environ vingt-sept fois plus faible que celle de l'acide chlorhydrique.

Cette différence énorme donne à penser que la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique se fait par un autre procédé que dans les acides halogènes. Peut-être bien l'affinité chimique n'entre-t-elle plus comme facteur actif ici, et la formation du sulfate de zinc est-elle abandonnée à l'électrolyse seule; tandis que, pour les acides halogénés, l'affinité des halogènes pour le métal exerce une action prépondérante.

S'il en est bien ainsi, le sulfate de zinc résulterait plutôt, comme nous l'avons dit au commencement de ce travail, de la réaction du ZnO formé d'abord par élec-

trolyse avec H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> selon :



Pour l'acide chlorhydrique, on pourrait avoir directement



### 10° Quelques mots sur le plomb noir.

L'induction de l'action chimique paraissant provoquée surtout par le plomb, nous avons frotté vivement un cylindre de zinc distillé avec un barreau de plomb, à l'effet de nous assurer si les parcelles du métal mou dont on parvient à le couvrir agissaient comme le plomb noir formé pendant la dissolution du zinc plombé, ou déposé par l'action de l'acétate de plomb. Il n'en a rien été. Si, à la vérité, ce cylindre de zinc s'est dissous plus vite qu'un cylindre non frotté, il n'y avait pas de comparaison possible entre cette action et celle que détermine le plomb noir. Il restait donc à savoir si vraiment le corps pulvérulent noir, produit pendant l'induction, est du plomb pur ou non. L'analyse valait la peine d'être faite, parce qu'on pouvait espérer trouver la raison des anomalies observées à l'occasion de la force électromotrice des couples Zn-Pb, Zn-Pt, etc.

Pour cela, nous avons chauffé le résidu noir, lavé et séché dans un courant d'hydrogène à 120°-130°, dans un courant d'air. L'oxydation se fait avec la plus grande facilité et fournit déjà de la litharge vers 300°.

Voici les documents de l'analyse :

Poids de la substance sèche.....	0,8168
Poids de la même oxydée.....	0,8800



Or, 0,8168 de plomb doivent donner théoriquement 0,8799 d'oxyde de plomb.

La litharge obtenue était complètement soluble dans les acides.

C'est donc bien du plomb pur<sup>(1)</sup>. Alors la différence dans la force électromotrice provient-elle seulement de l'état de division du métal, ou peut-être cette poudre noire est-elle un état allotropique du plomb?

C'est là une question qui pourra faire l'objet d'un travail spécial.

Il est à remarquer encore que si l'on étend, à l'aide d'une spatule, ce *plomb noir* sur du zinc pur, on *induit* celui-ci aussitôt. En outre, le mercure amalgame le plomb noir avec la plus grande facilité et le dissout. Ce fait contribuera peut-être à expliquer pourquoi le zinc amalgamé résiste à l'action des acides étendus. Il écartera l'explication de d'Almeida<sup>(2)</sup>, d'après laquelle le zinc amalgamé serait aussi soluble que le zinc ordinaire, mais jouirait de la propriété de retenir une couche infiniment mince d'hydrogène qui romprait le contact du métal et de l'acide. On aurait ainsi la raison de l'amalgamation du zinc dans les piles.

(<sup>1</sup>) Bodwel a déjà analysé ce corps (*Jahresbericht für Chemie*, 1861, p. 274); mais son produit provenait de zinc impur, car il y a trouvé du *fer* et du *carbone*. Il renfermait aussi  $PbSO_4$ , provenant de la préparation, et même un sous-oxyde de plomb (<sup>2</sup>).

(<sup>2</sup>) *Jahresbericht für Chemie*, etc.; 1861, p. 274.

