

48. Sur une nouvelle théorie de l'électrolyse aqueuse¹⁾

par Pierre Jolibois.

(8. II. 40.)

Mesdames, Messieurs,

C'est un fait extrêmement curieux que la théorie des ions telle que l'a exprimée *Arrhénius* dans son célèbre mémoire ait trouvé sa confirmation la plus éclatante à une époque relativement récente. Il semble en effet que les arguments les plus convaincants de la réalité de cette théorie soient tirés des conséquences de deux techniques modernes: la spectroscopie par rayons X et l'effet *Raman*.

D'une part, le spectre de rayons X d'un cristal d'une substance qui, après dissolution, fournit un électrolyte est celui d'une substance déjà ionisée; sa dissolution dans l'eau donne bien lieu à des effets thermiques faibles montrant qu'il n'y a pas au cours de ce phénomène un changement important et que l'état constaté d'une manière si précise au moyen des rayons X reste à peu près sans altération.

D'autre part, l'effet *Raman* d'une substance binaire dissoute comme par exemple le chlorure de potassium indique l'absence de molécules libres de ce dernier et n'indique aucune présence moléculaire sauf celle de l'eau.

Ces deux effets physiques, en dehors des nombreuses commodités de langage et de classement que donne la théorie des ions, apportent des arguments très solides à une doctrine n'ayant pas à ses débuts reçu des chimistes purs l'accueil que sa fécondité sans cesse renouvelée lui faisait mériter.

Hydratation des ions.

Assez vite, devant les contradictions expérimentales, la théorie des ions a dû se compléter. Parmi les additions nécessaires qui lui ont permis de se maintenir sans heurter les faits concrets qu'on peut observer, l'hypothèse additive de l'hydratation des ions apparaît comme une des plus importantes. C'est surtout de cette hydratation et de ses conséquences relatives à l'électrolyse que je voudrais vous entretenir au cours de cette conférence.

Très vite, on a reconnu la nécessité de supposer que les ions de faible poids atomique étaient dans les électrolytes d'une dimension très supérieure à ce que l'on pouvait calculer dans les cristaux

¹⁾ Conférence faite à la séance de la Société chimique de Berne le 1^{er} février 1940 et à la séance de la Société chimique de Zurich le 5 février 1940; publiée avec l'autorisation spéciale du Comité de rédaction.

au moyen des spectres X. Le déplacement des ions en solution, sous l'influence d'un champ électrique, après application de la loi de *Stokes*, permet de calculer également les dimensions des ions.

Les deux méthodes donnent des nombres qui non seulement ne concordent pas, mais qui obligent à classer les ions dans un ordre inverse suivant qu'on fait la détermination du diamètre d'une manière ou de l'autre. C'est alors que l'on a fait l'hypothèse conciliatrice que les ions étaient d'autant plus hydratés que leur diamètre était plus petit.

Cette hypothèse d'hydratation des ions est devenue logique au plus haut point, le jour où les études sur les molécules ont permis d'assigner à certaines d'entre elles une structure polaire. Considérons la molécule d'eau: on sait aujourd'hui qu'elle a une forme triangulaire et que ses dimensions sont calculables au moins en ce qui concerne la distance des centres de gravité des atomes. Sous l'influence d'un champ électrique, ces triangles vont ou bien s'orienter ou bien se rassembler autour des points chargés. Il s'en suit qu'un liquide contenant un électrolyte sera composé normalement d'ions chargés ayant attiré autour d'eux un certain nombre de molécules d'eau distribués dans une position que le sens de la charge impose, la pointe du triangle dirigée vers les ions chargés positivement, le côté du triangle vers les ions chargés négativement.

L'ensemble des ions a donc une configuration imposée par les lois de l'électrostatique qui assigne à chacun une cuirasse de molécules d'eau présentant vers l'extérieur une surface d'oxygène pour les ions négatifs et une surface d'hydrogène pour les ions positifs.

Voyons l'effet d'un champ électrique sur cet édifice. Les ions avec leur bourrelet de molécules de dissolvant polaire se mettront en marche suivant le sens de leur charge dans un milieu liquide que le champ électrique aura orienté. En effet, les molécules d'eau non fixées aux ions tourneront leur pointe oxygénée et négative vers le pôle positif tandis que le côté du triangle doublement hydrogéné et positif se dirigera vers le pôle négatif.

Vitesse des ions H⁺ et OH⁻.

Une première conséquence de ces remarques qui a été entrevue sans qu'on l'ait précisée davantage est de nous fournir une explication de la vitesse très différente de celle des autres ions et beaucoup plus élevée que possèdent les ions H⁺ et OH⁻ constituants essentiels dérivés de la molécule d'eau. Considérons un ion H⁺ en mouvement sous l'action du champ électrique et supposons lui une vitesse propre de l'ordre de celle des autres ions. Chaque fois que dans sa course, il se placera dans l'espace à la position bien déterminée dans laquelle avec les atomes O et H d'une molécule d'eau orientée le triangle de configuration de cette molécule se trouve

reproduit, un ion $H\cdot$ aura apparu très en avant de celui qui était en mouvement pendant qu'une molécule d'eau se sera reconstituée aux dépens de ce dernier.

L'ion en question aura donc avancé d'une distance d dans le sens du champ que l'on peut calculer et qui est sensiblement égale à 1,51 Å.

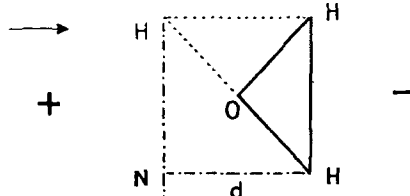


Fig. 1.

Avance d'un ion H.

$$OH = 1,013 \text{ \AA} \quad H-H = 1,53 \text{ \AA} \quad d = 1,51 \text{ \AA}$$

Un raisonnement analogue peut s'appliquer à l'ion OH' en supposant que par son mouvement la ligne des atomes OH soit orientée parallèlement au champ suivant l'axe de moindre résistance à l'avancement et en calculant la distance des centres de gravité de l'ancien ion OH' à l'instant où la configuration d'une molécule d'eau est constituée et du nouvel ion OH' créé en avant par cette conjoncture géométrique. On trouve ainsi une distance $d' = 0,82 \text{ \AA}$. Or, si l'on

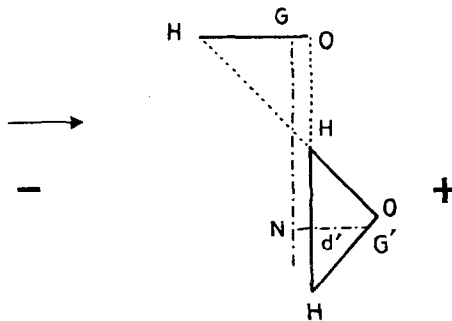


Fig. 2.

Avance d'un ion OH .

$$d' = 0,82 \text{ \AA} \quad \frac{GH}{OG} = \frac{16}{1} = \frac{G'H}{OG'}$$

compare le rapport $d/d' = 1,84$, on trouve qu'à peu de chose près il est le même que celui des nombres de transport des ions $H\cdot$ et OH' , 1,89. Ces nombres de transport étant proportionnels aux vitesses absolues, on peut conclure de ce qui vient d'être exposé que l'avancement des ions $H\cdot$ et OH' au sein de l'eau se fait par molécules sautées d'un seul coup; ces avancements brusques se faisant très souvent

contribuent à la vitesse totale des ions H^+ et OH^- dans une mesure qui rend très faible la part due au mouvement uniquement créé par le champ électrique.

La pile à gaz.

L'hydratation des ions permet de donner également une image fort compréhensible du phénomène en apparence bizarre qu'est le fonctionnement de la pile à gaz à électrodes de platine platiné.

Considérons une telle pile à gaz; elle consomme de l'oxygène en *A* et de l'hydrogène en *B*. Un expérimentateur non averti constate donc la combinaison d'oxygène et d'hydrogène non en contact direct au moment où se produit un effet catalytique particulier qui est la fermeture du circuit en *I*. Que se passe-t-il à cet instant

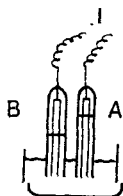


Fig. 3.

précis? Une force électromotrice s'établit dans le circuit; elle met en marche les ions hydratés qui se dirigent vers les électrodes de telle manière que les molécules d'eau entraînées se présentent sur l'électrode saturée d'hydrogène du côté des atomes d'oxygène et sur l'électrode saturée d'oxygène du côté des atomes d'hydrogène. Un courant s'établit ainsi, qui tend à faire disparaître les gaz en échange d'énergie électrique. Il est à remarquer que cette interprétation ne suppose en rien que les ions entraînés soient l'un oxydant, l'autre réducteur. Il suffit qu'ils soient hydratés et ne donnent pas lieu à des réactions secondaires nuisibles à la réversibilité des électrodes.

Nouvelle théorie de l'électrolyse.

Le schéma précédent nous incite à généraliser le mécanisme du phénomène et à concevoir le processus de l'électrolyse comme fondé sur l'hydratation des ions, donc sans négliger comme on l'a fait jusqu'ici la nature du dissolvant.

Examinons ce qui se passe lorsqu'un ion hydraté s'approche d'une cathode. Il se présente le long de l'électrode avec laquelle il entre en contact par les atomes d'hydrogène de sa ceinture extérieure de molécules d'eau. Si la force électromotrice est suffisante, il y a rupture de la molécule d'eau, l'hydrogène est libéré à l'état atomique et l'oxygène chargé se combine à l'ion chargé en sens inverse pour former de l'oxyde. Ainsi, un ion cuivre s'approchant de la cathode donne de l'hydrogène atomique sur celle-ci et de l'oxyde de cuivre électriquement neutre.

Deux cas sont alors à distinguer : ou bien l'hydrogène actif n'est pas susceptible par son éloignement ou par son insuffisance réactive de réagir sur l'oxyde ainsi formé ; alors nous constatons un dégagement d'hydrogène et une précipitation d'oxyde ; ou bien l'hydrogène actif à l'état atomique réagit sur l'oxyde pour le réduire ; alors nous recueillons un dépôt métallique sans dégagement gazeux, phénomène que dans l'ancienne théorie on considérait comme le phénomène élémentaire.

Si cette théorie nouvelle n'était susceptible d'aucune vérification, il n'y aurait aucun intérêt à imaginer que dans les électrolyses où il se dépose de l'oxyde, celui-ci est le résultat d'une réduction de l'eau ou bien inversement qu'il est le produit élémentaire de la réaction électrochimique.

Parmi les vérifications possibles, il semble qu'il en est de beaucoup plus aléatoires les unes que les autres. Ainsi, celles qui sont d'ordre purement thermodynamique et qui mettent en jeu l'énergie libre des réactions ainsi que la force électromotrice mesurable ne tenant compte que d'états initiaux et d'états finaux amèneront toujours au résultat constaté par l'expérience sans déceler les états intermédiaires par lesquels passe le dépôt électrolytique.

C'est pourquoi les preuves que nous avons cherchées pour étayer notre manière de voir sont de nature chimique.

L'électrolyse par étincelle.

Il ne faut pas croire que les cas expérimentaux où une électrolyse dégage de l'oxyde à la cathode soient rares.

Lorsque le métal qui doit se déposer est facilement oxydable comme c'est le cas pour le magnésium ou le calcium, on est tout naturellement amené à penser qu'il s'agit là d'une réaction secondaire ; il faut faire un effort d'esprit pour dire : la réaction élémentaire est un dépôt d'oxyde et l'hydrogène actif qui se dégage ne peut amener de phénomènes de réduction qu'en présence d'un métal comme le mercure qui fixe le métal formé pour le soustraire à l'action du dissolvant.

Cependant de très anciennes expériences ne sont explicables qu'avec la nouvelle théorie.

Dès 1857, *Buff* a montré que l'électrolyse d'une solution très étendue de nitrate d'argent donne lieu à un dépôt d'oxyde d'argent au pôle négatif. On a immédiatement affirmé que l'argent naissant réduisait l'eau. Or, aujourd'hui, cette explication n'est pas valable, car l'argent d'après sa constitution aux rayons X est toujours atomique, jamais moléculaire ; de plus, c'est la réaction inverse qui se produit toujours et avec une extrême facilité. Même l'hydrogène moléculaire réduit l'oxyde d'argent dès 60°.

D'autre part, on sait que dans les solutions des sels organiques de cuivre correspondant par conséquent à un p_H tamponné et relativement élevé, le corps déposé à la cathode est de l'oxyde cuivreux. Avec la nouvelle théorie, l'explication est facile. Dans les solutions, le p_H crée un milieu d'autant plus favorable à la réduction de l'oxyde par l'hydrogène actif qu'il est plus faible. C'est la raison pour laquelle les analyses de cuivre par électrolyse se font toujours en milieu acidifié par des acides minéraux.

Mais c'est surtout l'électrolyse par étincelle qui nous donne l'image la plus précise de la nouvelle théorie.

Si l'on fait éclater au-dessus d'une solution concentrée de sulfate de cuivre (à 10 % par exemple) une étincelle à haute tension issue d'une cathode alimentée en courant continu et si l'on examine cette étincelle au moyen d'un spectrographe, on constate l'absence complète des raies du cuivre. Or, l'ion cuivre chargé positivement devrait, sous l'influence d'un champ de plusieurs milliers de volts par centimètre, être accéléré violemment et sortir du liquide puisqu'il se met en mouvement au sein des électrolytes sous l'impulsion de champs de moins de 1 volt par centimètre.

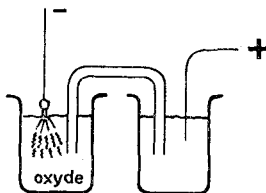


Fig. 4.
Electrodes à étincelles.

Son spectre ne se produisant pas dans ces conditions, c'est qu'il ne sort pas du liquide. C'est donc qu'il est entouré d'une couche protectrice qui l'empêche d'entrer en contact avec l'étincelle.

Prenons d'autre part une solution de nitrate d'argent; une électrolyse analogue à la précédente nous montre l'existence d'un précipité prenant naissance dans la solution à l'endroit frappé par l'étincelle. Ce précipité est constitué par de l'oxyde d'argent presque pur.

L'hydrogène qui, dans une électrolyse à électrodes plongeantes aurait pu le réduire est éliminé de l'espace réactionnel par le champ puissant qui l'extrait de la surface du liquide et brûle simplement à l'extérieur de la solution. Les deux phases élémentaires de l'électrolyse sont ainsi mises en évidence et séparées sinon dans le temps du moins dans l'espace.

On pourrait objecter à ces expériences que l'oxygène de l'air joue un rôle. Il n'en est rien. Dans une atmosphère d'hydrogène,

nous obtenons des précipitations complètement exemptes de cuivre par électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre.

Ce qui se passe à l'anode au cours d'une électrolyse par étincelle ne nous renseigne pas moins. Electrolysons au moyen de cette technique une solution de chlorure de sodium, en examinant le phénomène anodique. Il ne se dégage pas de chlore dans cette électrolyse, mais le liquide s'enrichit en acide chlorhydrique tandis que l'oxygène actif agissant sur l'eau concourt à la formation d'une quantité importante d'eau oxygénée.

Tous ces faits ne sont pas interprétables par l'ancienne théorie sauf à admettre l'existence de formes actives des éléments que l'expérience ne confirme pas.

Les électrodes en eau distillée.

On peut d'ailleurs donner à l'expérience une allure qui met en jeu des électrodes plongeantes sans avoir recours à l'électrolyse par étincelle. Si on verse avec précaution de l'eau distillée au-dessus d'une solution saline en évitant soigneusement le mélange, on réalise ainsi une électrode à eau pure.

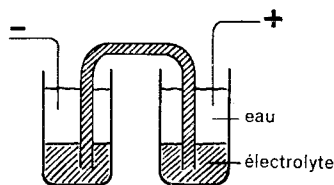


Fig. 5.

Electrodes d'eau distillée.

En faisant passer le courant au moyen d'électrodes qui plongent dans l'eau sans atteindre la couche inférieure d'électrolyte, la décomposition du phénomène apparaît alors avec la plus grande netteté. Au contact de la cathode métallique, on observe un dégagement d'hydrogène et à la surface de séparation de l'eau et de l'électrolyte, on peut recueillir un dépôt d'oxyde métallique avec des solutions d'un métal aussi facile à mettre en liberté que le cuivre ou l'argent. N'est-ce pas là une image de l'ion hydraté? Autour de l'ion, nous n'avons plus une couche mince de molécules d'eau mais une paroi volumineuse de myriades de molécules qui nous permettent un agrandissement considérable de l'espace où se produit le phénomène en éloignant de plus le dégagement d'hydrogène du dépôt d'oxyde ainsi produit.

Ceci nous amène à remarquer qu'un tel dispositif scinde les sels en base et en acide amenant ainsi une séparation qui servait autrefois de fondement à la vieille théorie dualistique des sels. Aussi, quand la théorie des ions était en lutte avec la théorie dualistique,

on n'eût pas manqué de tirer en faveur de cette dernière des arguments spécieux fondés sur ce genre d'expériences.

Réduction par l'hydrogène atomique.

Nous avons complété la liste des arguments en faveur de la nouvelle théorie en instituant des expériences de réduction par l'hydrogène atomique en dehors de tout champ électrique. Notre théorie suppose qu'à un moment donné l'hydrogène atomique résultant de la décomposition des molécules d'eau au ras de la cathode réduit l'oxyde au contact duquel il prend naissance pour donner du métal. Or on sait préparer de l'hydrogène actif chimiquement par l'électrolyse. Depuis longtemps, on a constaté que l'hydrogène électrolytique traverse des cathodes en fer mince en sens inverse du champ électrique. Ce phénomène assez peu connu a fait pourtant l'objet d'études importantes de savants comme *Bodenstein* et *Charpy*.

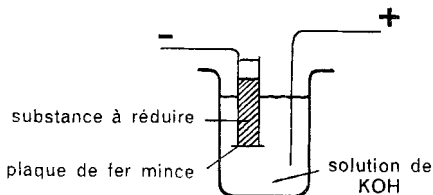


Fig. 6.

On peut le produire en choisissant des électrodes de fer cylindriques fermées à une extrémité par une mince lame d'acier doux. Une telle cathode placée dans une solution de potasse qui sert d'électrolyte devient à l'intérieur du cylindre une source d'hydrogène actif.

On peut ainsi en solution alcaline constater des phénomènes de réduction.

C'est ainsi qu'une suspension d'oxyde de cuivre hydraté en solution très légèrement alcaline est réduite à l'état de cuivre métallique adhérent en dehors du champ électrique.

Si l'on place à l'intérieur du cylindre une solution alcaline de cyanure double de cuivre et de potassium, on met également du cuivre en liberté.

Ceci nous donne l'explication d'une réaction que l'ancienne théorie ne parvenait à résoudre que par une hypothèse de dissociation électrolytique des ions eux-mêmes, hypothèse que les fondateurs de la théorie n'ont jamais envisagée.

Les ions de ce sel complexe sont en effet $3 K^+$ et $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

D'après l'ancienne théorie K est dégagé au pôle - et il ne devrait pas se déposer de cuivre; l'expérience montre le contraire; on suppose alors que l'ion lui-même $[Cu(CN)_4]^{3-}$ se dissocie; autant admettre tout de suite le résultat final.

Avec notre nouvelle théorie, l'explication est immédiate: la décharge de l'ion potassium amène au voisinage de la cathode un milieu alcalin et l'hydrogène naissant libère le cuivre du cyanure double par simple réduction, de même qu'un bain réducteur révèle par dépôt d'argent une plaque photographique.

Toutes ces expériences ont été faites naturellement en vérifiant que dans le milieu étudié le fer ne met pas en liberté de cuivre.

La loi de Faraday.

Dans tous les livres d'électrolyse et de galvanoplastie, on a pris l'habitude d'intituler certains paragraphes: exceptions à la loi de *Faraday*. Or, ces exceptions sont la règle lorsqu'on examine les choses de près; combien sont rares les cas où la quantité de métal déposé représente exactement le nombre de coulombs qui ont circulé dans le liquide!

On appelle alors réactions secondaires, celles que l'on constate et si l'on veut vérifier la loi de *Faraday* par dépôt métallique, on est obligé de se placer dans des conditions très étroites et très bien définies. La constitution précise du liquide employé dans le voltamètre à argent ainsi que des bains galvanoplastiques dont nous possédons maintenant les recettes souvent empiriques nous montrent de quelles précautions il faut s'entourer lorsque nous désirons obtenir un dépôt de métal et surtout un dépôt quantitatif par rapport au courant.

Si, au contraire, on compte comme produit simultanément d'une électrolyse cathodique le métal et l'oxyde formés, la loi de *Faraday* ne peut souffrir d'exceptions; d'ailleurs dans la majorité des électrolyses choisies au hasard, le passage du courant n'amène qu'un dépôt d'oxyde avec dégagement d'hydrogène. Avec notre nouvelle théorie, le type de l'électrolyse à l'état pur serait celui de l'électrolyse du sulfate de magnésium amenant à la cathode un dépôt de magnésium et un dégagement d'hydrogène, tandis qu'avec l'ancienne, le phénomène élémentaire de l'électrolyse était représenté par l'électrolyse en solution concentrée du nitrate d'argent. Nous venons de montrer par ce qui précède quels sont les arguments qui nous ont incité à adopter le premier de ces schémas.

Il s'en suit que les mystères qui restent à élucider dans l'électrolyse pour prévoir si dans une solution le passage du courant donne naissance à un métal, peuvent avec notre nouvelle théorie se traduire dans un langage purement chimique:

1^o — quand l'hydrogène atomique qui se dégage au sein d'une solution peut-il amener un dépôt métallique (électrolyse des cyanures)?

2^o — quand l'hydrogène atomique qui se dégage au contact d'un oxyde fraîchement précipité peut-il amener la réduction de ce dernier à l'état métallique?

Jusqu'ici, la réponse à ces questions est donnée par l'expérience; la thermodynamique ne nous renseigne pas sur cette question par suite des phénomènes irréversibles qui se produisent; nous ne pouvons recueillir d'elle que des notions de possibilité de réaction, non des certitudes. Ainsi, elle nous affirmera d'après la considération des énergies libres que l'oxyde de cuivre peut dans tous les cas être amené à l'état de cuivre métallique mais il n'est pas du tout contraire aux principes dont elle découle que la réaction n'ait pas lieu par suite de l'absence d'une catalyse nécessaire. Dans le cas présent, nous connaissons un catalyseur: c'est l'acidité du milieu.

C'est d'ailleurs dans cet esprit que l'on peut considérer la nomenclature des innombrables recettes de bains de galvanoplastie, dans lesquels par suite de constatations empiriques, on ajoute les substances les plus hétéroclites; l'expérience nous enseigne ainsi les meilleures conditions à réaliser pour que l'hydrogène atomique donne du métal réduit ayant la structure physique la plus appropriée à l'emploi qu'on en veut faire.

Il résulte de toutes ces considérations que la théorie que nous proposons englobe plus de faits expérimentaux que l'ancienne et qu'elle donne une part très importante au dissolvant. Comme l'ancienne théorie elle est avant tout fondée sur l'hypothèse des ions et de ce fait inspirée par le génie clairvoyant de *Scante Arrhénius*.

Paris, Ecole Nationale supérieure des Mines.

49. Die Steuerung eines enzymatischen Abbaues durch einen anderen

von **Ch. Wunderly**.

(15. II. 40.)

Obwohl man annehmen muss, dass die Koppelung von Enzymreaktionen in der Zelle die Regel darstellt und also das Studium solcher Vorgänge von Interesse wäre, sind entsprechende Modellreaktionen nur selten versucht worden. Es sind dafür die analytischen Schwierigkeiten verantwortlich, welche sogleich dann auftreten, wenn mehr als eine Enzymreaktion für sich getrennt gemessen werden soll. So hat *Northrop*¹⁾ die tryptische Spaltung von Gelatine- und Caseinsubstraten erst getrennt gemessen und darauf dieselbe Enzymmenge auf eine Lösung wirken lassen, die beide Substrate gemeinsam enthielt. Hier konnte er durch den Zuwachs an Amino-N wohl die Summe des Abbaues feststellen, jedoch nicht angeben, wieviel von jedem einzelnen Substrat abgebaut worden war. Damit

¹⁾ *J. H. Northrop, J. Gen. Physiol.* **4**, 487 (1922).