

42. Contribution à l'étude du potentiel de l'or

par Ch. Tschappat et Edg. Robert

(12 XII 53)

Les potentiels normaux de l'or ne sont pas connus avec une précision suffisante et souvent le milieu dans lequel ils sont mesurés est mal défini. On trouve encore dans les tables de constantes, des valeurs très différentes, variant pour l'or monovalent de 1,10 à 1,50 volt, et pour l'or trivalent de 0,95 à 1,37 volt.

Déjà en 1918¹⁾ et plus tard en 1948²⁾, Bjerrum et coll. ont signalé que les chiffres de 1,5 volt³⁾ pour l'or aureux et de 1,37 volt⁴⁾ pour l'or aurique ne représentaient pas les potentiels normaux de ces deux états de valence, mais plutôt des potentiels d'oxydo-réduction.

Nous nous sommes proposés de déterminer le potentiel normal de l'or à différents états d'oxydation en milieu bien défini d'acide chloroaurique en présence d'acide chlorhydrique libre.

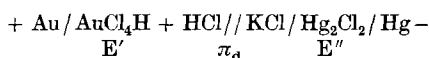
Ces déterminations ont été faites à l'aide de deux méthodes très différentes :

A) la méthode des piles à électrode de dissolution;

B) la méthode des piles à oxydo-réduction.

A) Méthode des piles à l'électrode de dissolution.

Considérons la pile constituée par la chaîne

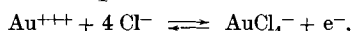


On peut alors calculer le potentiel de l'électrode d'or E' par la relation suivante:

$$E_m = E' - E'' \pm \pi_d \quad \text{I}$$

en connaissant: la f. ém. de la pile E_m , le potentiel de l'électrode étalon au calomel à KCl saturé E'' et π_d le potentiel de jonction liquide calculé par la formule de *Cumming*.

La réaction qui fixe le potentiel E' est donnée par l'expression:



ce qui permet d'exprimer le potentiel d'électrode

$$E' = {}_0E_{\text{Au}/\text{AuCl}_4^-} + \frac{RT}{3F} \ln \frac{(\text{AuCl}_4^-)}{(\text{Cl}^-)^4} \quad \text{II}$$

En introduisant les valeurs de E' dans la relation I, on obtiendra finalement la formule pour le calcul du potentiel normal

$${}_0E_{\text{Au}/\text{AuCl}_4^-} = {}_0E_{0,3} : \\ {}_0E_{\text{Au}/\text{AuCl}_4^-} = E_m + \frac{RT}{3F} \ln \frac{(\text{Cl}^-)^4}{(\text{AuCl}_4^-)} + E'' \pm \pi_d \quad \text{III}$$

1) Bjerrum & Kirschner, Mém. Acad. Sc. Danemark **51** (1918).

2) Bjerrum, Bl. Soc. Chim. Belge **57**, 432 (1948).

3) Abegg & Campbell, Z. El. Ch. **18**, 440 (1907).

4) Jirsa & Jelinek, Z. El. Ch. **30**, 354 (1924).

Les activités de ces divers ions n'étant pas connues avec une précision suffisante, nous les avons remplacées par les molarités¹⁾. Remarquons que pour les solutions diluées cette approximation peut être admise, le coefficient d'activité étant voisin de l'unité.

Partie expérimentale.

Nos mesures de forces électromotrices ont été effectuées par la méthode potentiométrique, trop connue pour être décrite ici.

1. *Appareillage* (fig. 1): Un potentiomètre *Trüb-Täuber* permettait la mesure directe à 0,01 millivolt d'une f. ém. inférieure à 2 volts. Sa bonne marche a été contrôlée en effectuant conjointement un certain nombre de mesures de comparaison avec un potentiomètre de *Carpentier*; la concordance des résultats obtenus avec ces deux appareils était bonne à 0,1 millivolt près.

Le galvanomètre à cadran mobile du type *Trüb-Täuber* avait une résistance de 760 ohms. Sa sensibilité ($7,5 \times 10^{-9}$ ampères/mm) nous a toujours permis d'apprécier le 0,01 millivolt.

La pile étalon de *Weston* indiquait une f. ém. de 1,01679 à 18° et a été fréquemment vérifiée avec un autre étalon de *Carpentier*. La valeur est restée constante à 0,1 mv près, pendant toute la durée du travail.

Le thermostat Th dans lequel plongeait les piles à mesurer était constitué par un bac B en verre isolé thermiquement et contenant 60 litres d'eau. Le chauffage obtenu par un régulateur électrique Th muni d'une pompe, permettait de maintenir la température à $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$.

L'électrode au calomel C et l'électrode d'or D étaient reliées entre elles par l'intermédiaire des godets G₁, G₂ et G₃ et des deux jonctions fixes ou mobiles J₁ et J₂.

Le potentiel E'' de l'électrode au calomel à KCl saturé a été contrôlé chaque mois par une pile à deux liquides en combinant une électrode étalon à hydrogène selon la chaîne suivante:



l'activité de la solution HCl 0,1-m. étant mesurée par la méthode de la pile à un liquide selon *Harned*²⁾ et *Duboux*³⁾. On a trouvé:

$$E''_{\text{calomel sat.}} = 0,24537 \text{ volt} \pm 0,00013 \text{ volt à } 25^{\circ},$$

valeur restée constante à 0,1 mv près.

2. *Préparation des solutions*: De l'or d'une pureté de 999,5 ‰ est dissout dans le plus petit volume possible d'eau régale (proportion: 1 vol. HNO₃ + 3 vol. HCl conc.). On élimine l'excès de l'acide nitrique par 6 à 8 évaporations en présence d'acide chlorhydrique, jusqu'à l'apparition de fines paillettes d'or. Après refroidissement, on reprend l'acide chloraurique cristallisé par une solution d'acide chlorhydrique 0,0215-m. (pour éviter toute hydrolyse) et l'on obtient une concentration finale en HAuCl₄ de 0,5-m.

Les autres solutions ont été préparées par pesée; solvant: HCl 0,0215-m. rigoureusement contrôlé.

Les solutions soumises à l'expérience indiquaient respectivement une molarité en acide chloraurique de 0,005—0,01—0,05—0,1 et 0,5 et une molarité en HCl libre de 0,0215.

Le titre en or des solutions est contrôlé par la méthode à l'acide oxalique selon *Riesefeld*⁴⁾. Le dosage du chlore total par la précipitation à l'état de chlorure d'argent nécessite l'élimination préalable et complète de l'or par cémentation au moyen de la poudre de zinc. Cette méthode est très précise, mais un peu longue (24 h. environ). La dispersion des résultats n'excède pas 0,2% sur 6 analyses faites dans les mêmes conditions. Les acides

¹⁾ Kilogrammolarité: nombre de molécules dissoutes dans 1 kg de solvant.

²⁾ *Harned*, Am. Soc. **42**, 1808 (1920).

³⁾ *Duboux & Rochat*, Helv. **22**, 161 (1939).

⁴⁾ *Riesefeld*, Anorgan. Chem. Prakt., p. 297.

chlorhydrique et nitrique «puriss.» (Baker Chemical Cy, New Jersey) utilisés, ont été redistillés selon la technique de Duboux & Rochat¹).

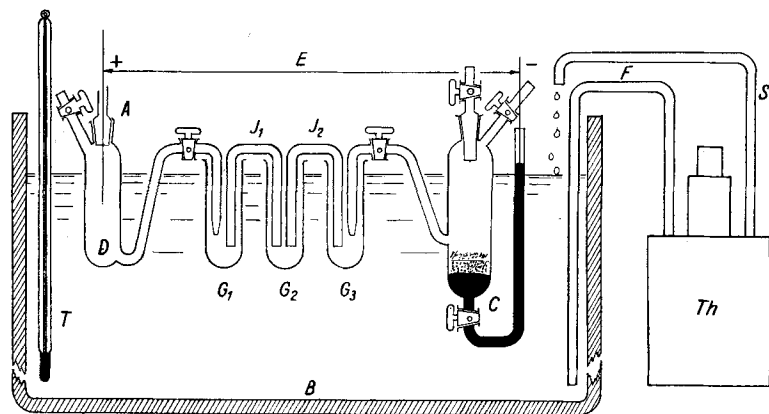


Fig. 1.

3. Préparation des électrodes. Nous avons préparé trois types d'électrodes:

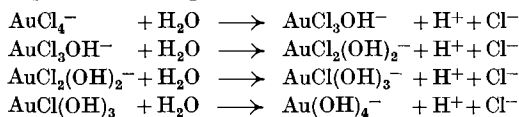
a) Electrodes en or pur 999 ‰, en plaque et en fil recuit et non recuit. L'électrode est découpée dans une feuille d'or de 0,3 mm d'épaisseur, largeur 4 mm, longueur 60 mm, et soudée dans un manchon en verre A, muni d'un rodage qui sert en même temps de fermeture du vase de l'électrode D (fig. 1). Le fil d'or de 0,8 mm de diamètre est fixé de la même manière. Le dégazage du métal se fait par un recuit au four électrique à 600° pendant 15 min. Ensuite, toutes les électrodes subissent le traitement suivant à 60°: 5 à 10 min. dans KCN à 10%, puis dans HNO₃ 1:1 (5 min.) et pour terminer un lavage répété à l'eau distillée. Avant les mesures, l'électrode doit séjourner 24 h. à 25° dans la solution d'acide chloraurique à expérimenter.

b) Ces mêmes électrodes en or sont recouvertes d'une fine couche d'or pur par électrolyse dans un bain de KAu(CN)₄ + KCN contenant 2,5 g d'or par litre. Durée de l'électrolyse 15 min., intensité 5 à 10 mA, tension 4 volts environ. L'électrode est ensuite abandonnée 24 h. dans l'eau distillée, puis 24 h. dans la solution chloraurique.

c) Electrode en platine doré constituée par un fil de 1 mm de diamètre et 15 mm de longueur, fixé sur un manchon en verre. Ce fil est décapé à chaud dans l'eau régale (1 à 2 min.), lavé puis doré selon le processus indiqué ci-dessus. L'épaisseur de la couche est conditionnée par l'aspect du dépôt qui doit être brillant (contrôle à la loupe). Ensuite l'électrode subit le même traitement que pour b.

4. Détermination du potentiel de l'électrode d'or. La détermination du potentiel de l'électrode d'or nous a entraîné à préciser le facteur d'hydrolyse h et le potentiel de jonction liquide π_d.

a) Facteur d'hydrolyse des solutions. Bjerrum & Arnfred²⁾ ont montré qu'en l'absence d'acide chlorhydrique, l'acide chloraurique pur s'hydrolysait rapidement par dilution en donnant naissance à quatre états d'équilibre:



que l'on peut facilement identifier en éliminant progressivement les ions chlore par du nitrate d'argent, et les ions hydrogène avec de l'alcali.

¹⁾ L. c.

²⁾ L. c.

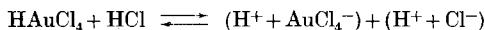
Il importait pour l'exactitude de nos mesures d'éviter une hydrolyse de l'acide chloroaurique en solution, principalement pour les solutions à faible teneur en or ce que l'on réalise par une adjonction judicieuse d'acide chlorhydrique libre. La teneur de 0,0215-m. que nous avons admise a été choisie en tenant compte du facteur d'hydrolyse h mesuré pour chacune de nos solutions. Pour cela, nous avons déterminé le pH des solutions d'acide chloroaurique à l'aide d'une électrode de verre (tableau 1).

Tableau I.

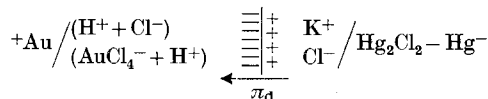
Solution		Conc. [H ⁺] mesuré	Facteur d'hydrolyse h
Molarité (HAuCl ₄)	Molarité (HCl)		
0,005	0,0215	0,02712	1,023 ± 0,047
0,010	0,0215	0,03198	1,013 ± 0,048
0,050	0,0215	0,07100	0,993 ± 0,046
0,10	0,0215	0,11840	0,974 ± 0,045
0,50	0,0215	0,49720	0,944 ± 0,045

Les valeurs de h sont toutes très voisines de l'unité si l'on considère la précision des mesures du pH ($\pm 0,01$ unité) et les erreurs inhérentes aux méthodes d'analyses chimiques.

On peut donc admettre que toutes les solutions soumises à l'expérience de molarité 0,005 à 0,5 en sel d'or et 0,0215 en HCl libre, sont bien dissociées selon le schéma:



b) *Potentiel de jonction liquide.* Au contact des deux solutions d'acide chloroaurique et de KCl saturé, un potentiel π_d , dit de jonction, prend naissance, et les phénomènes qui se produisent à la surface de séparation peuvent être représentés par le schéma suivant:



Le potentiel de jonction liquide augmente avec la concentration de l'acide chloroaurique et atteint des valeurs suffisamment élevées pour modifier d'une manière appréciable la valeur exacte du potentiel normal ${}_0E_{0,3}$. Ce potentiel doit être ajouté à la f. ém. E_m par le fait que les ions hydrogène diffusent plus rapidement dans la solution de KCl, leur mobilité étant plus grande que celle des ions K⁺ (315,2 au lieu de 65,2).

Le potentiel de jonction π_d a été calculé à l'aide de la relation de *Cumming*¹⁾

$$\pi_d = \frac{RT}{F} \frac{X_1(2n_1 - 1) - X_2 \cdot (2n_2 - 1)}{V_1 X_1 - V_2 X_2} \ln \frac{X_1 V_1}{X_2 V_2}$$

X_1 et X_2 = conductibilité spécifique des solutions,

n_1 et n_2 = nombre de transport des cations H⁺ et K⁺,

V_1 = valence des deux ions (solution chloroaurique),

V_2 = valence des deux ions (solution KCl saturé).

Les conductibilités spécifiques sont mesurées par la méthode de *Kohlrausch*, et les nombres de transport, tirés des «International Critical Tables»²⁾. Les valeurs indiquées à 18° et 30° ont permis de calculer n_{H^+} et n_{K^+} pour les concentrations de nos solutions et à la température de 25°.

Remarquons que ces valeurs calculées par la relation de *Cumming* sont négatives, de ce fait le signe conventionnel de π_d sera négatif dans la formule III.

¹⁾ *Cumming*, Trans. Faraday Soc. **8**, 86 (1912).

²⁾ *Noyes & Falk*, Am. Soc. **33**, 1436 (1911).

Tableau II.
Potentiel de jonction π_d à 25°.

Solution	Conductibilité spécifique X	Nombre de transport	π_d
0,005-m. HAuCl ₄ + 0,0215-m. HCl	1,038 ± 0,006 10 ⁻² ohm ⁻¹ cm ⁻¹	n _H + 0,829	- 0,0054 volt
0,01 -m. HAuCl ₄ + 0,0215-m. HCl	1,202 ± 0,007 10 ⁻² ohm ⁻¹ cm ⁻¹	n _H + 0,829	- 0,0055 volt
0,05 -m. HAuCl ₄ + 0,0215-m. HCl	2,463 ± 0,014 10 ⁻² ohm ⁻¹ cm ⁻¹	n _H + 0,830	- 0,0060 volt
0,1 -m. HAuCl ₄ + 0,0215-m. HCl	3,998 ± 0,022 10 ⁻² ohm ⁻¹ cm ⁻¹	n _H + 0,831	- 0,0068 volt
0,5 -m. HAuCl ₄ + 0,0215-m. HCl	15,100 ± 0,085 10 ⁻² ohm ⁻¹ cm ⁻¹	n _H + 0,836	- 0,0098 volt
KCl saturé (4,65-m.)	41,520 ± 0,230 10 ⁻² ohm ⁻¹ cm ⁻¹	n _K + 0,480	précision à ± 0,001 volt

c) *Mesure de la force électromotrice E_m*. Tout d'abord, nous avons examiné la stabilité de la jonction liquide en utilisant d'une part une jonction fixe et d'autre part une jonction à écoulement selon *Lamb & Larson*¹⁾. L'expérience a montré que ce dernier dispositif n'apportait pas une amélioration dans la stabilité et dans la reproductibilité des mesures de la f. ém. E_m. En outre, le tube de jonction J₁ reliant les deux électrodes devait être rempli par la solution d'or et non par celle de KCl saturé, ceci afin d'éviter l'introduction, par diffusion, d'ions Cl⁻ dans la solution aurique, ce qui aurait eu pour conséquence de modifier le potentiel d'électrode.

Les différents types d'électrodes ont fait apparaître de grandes variations de la f. ém. selon la nature du métal et l'état de la surface. Le manque de stabilité et de reproductibilité des mesures se manifeste surtout pour le métal écroui et non recuit. Par contre, l'or recuit à 600° et le Pt doré brillant se stabilisent rapidement (en 30 min. environ) et la f. ém. reste constante à 1 mv près pendant la durée d'une expérience qui est de 3 h. en moyenne. Notons que l'électrode en Pt doré mat ne se comporte pas de la même manière que celle doré brillant, la f. ém. est plus faible de 15 mv environ et la stabilité plus difficile à réaliser.

La présence de gaz dissous tels que l'air, l'oxygène ou l'azote, n'a pas apporté de perturbations appréciables dans la mesure de la f. ém.

Nous donnons ci-après les valeurs extrêmes de la f. ém. en fonction de la nature du métal de l'électrode et en présence de gaz dissous.

Tableau III.
Solution 0,1-m. HAuCl₄ et 0,0125-m. HCl libre, t = 25° ± 0,05°.

Nature de l'électrode	Gaz dissous	E _m mesuré	ΔE _m mv
Or écroui (plaque)	air	0,8528 à 0,8630 volt	10,2
Or écroui et recuit à 600° (plaque)	air	0,8580 à 0,8639 volt	5,9
Or écroui fil	air	0,8572 à 0,8635 volt	6,3
Or écroui et recuit à 600° (fil) . .	air	0,8582 à 0,8637 volt	5,5
Platine doré brillant	air	0,8590 à 0,8635 volt	4,5
Platine doré brillant	azote	0,8572 à 0,8641 volt	6,9
Platine doré brillant	oxygène	0,8580 à 0,8631 volt	5,1

¹⁾ *Lamb & Larson*, Am. Soc. **42**, 229 (1920).

Tableau IV.

Valeur de E_m pour des concentrations en or de 0,005 à 0,5-m.
Electrode: platine doré brillant.

Solution	E_m moyenne de 6 mesures
HAuCl ₄ 0,005-m. + HCl 0,0215-m.	0,8222 volt
HAuCl ₄ 0,010-m. + HCl 0,0215-m.	0,8287 volt
HAuCl ₄ 0,050-m. + HCl 0,0215-m.	0,8463 volt
HAuCl ₄ 0,100-m. + HCl 0,0215-m.	0,8612 volt
HAuCl ₄ 0,500-m. + HCl 0,0215-m.	0,9578 volt

5. Détermination du potentiel normal $Au/AuCl_4^-$, ${}_0E_{0,3}$, et interprétations des résultats.

Les tableaux II et IV contiennent l'ensemble des mesures qui permettront de déterminer le potentiel normal $Au/AuCl_4^-$ en faisant usage de la relation III

$${}_0E_{0,3} = {}_0E_{Au/AuCl_4^-} = E_{mesuré} + \frac{RF}{3F} \ln \frac{(Cl^-)^4}{(AuCl_4^-)} + E'' - \pi_d.$$

Le potentiel de jonction π_d doit être ajouté en valeur absolue à la f. ém. mesurée E_m . Or, d'après la relation de *Cumming* π_d est négatif. Ainsi, pour nous conformer à la condition indiquée ci-dessus, le potentiel de jonction liquide doit être affecté du signe —. Les valeurs de ${}_0E_{0,3}$ pour les solutions de molarité en or de 0,005 à 0,5 sont résumées dans le tableau V.

Tableau V.

Potentiel normal $Au/AuCl_4^-$ à 25°.

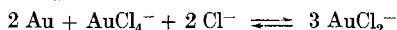
Electrode: platine doré brillant.

Solution	${}_0E_{0,3}$	$\Delta_0E_{0,3}$
HAuCl ₄ 0,005-m. + HCl 0,0215-m.	0,9876 + 0,0025 volt	0
HAuCl ₄ 0,010-m. + HCl 0,0215-m.	0,9876 + 0,0025 volt	0
HAuCl ₄ 0,050-m. + HCl 0,0215-m.	0,9920 + 0,0027 volt	4,4 mv
HAuCl ₄ 0,100-m. + HCl 0,0215-m.	1,0016 + 0,0028 volt	14,0 mv
HAuCl ₄ 0,500-m. + HCl 0,0215-m.	1,0875 + 0,0030 volt	99,9 mv

La valeur de ${}_0E_{0,3}$ pour les molarités en or inférieures à 0,05 peut être considérée comme constante, l'écart $\Delta_0E_{0,3}$ de 4,4 mv entre les valeurs extrêmes ne dépassant pas le domaine des erreurs de $\pm 2,7$ mv.

Par contre pour les concentrations plus élevées, $\Delta_0E_{0,3}$ augmente rapidement et prend des valeurs qui se rapprochent du potentiel de l'ion aureux (+ 1,1 volt environ). L'écart pour une variation de concentration de 0,1-m. est de 14,0 mv et atteint au total 100 mv pour une solution 0,5-m. en or.

Tout se passe comme si l'électrode d'or se dissolvait dans la solution avec formation d'acide chloroauréux selon l'équilibre



Ce phénomène est connu; malheureusement nous n'avons pas réussi à identifier la présence d'ions aureux dans nos solutions, même après un contact de plusieurs heures avec une lame d'or pur. Remarquons que l'acide chloroauréux se décompose très rapidement en milieu faiblement acide selon l'équilibre inverse, avec précipitation d'or métallique. Là encore, nous n'avons pas constaté la présence d'or précipité.

Bjerrum prévoit plutôt la formation de complexes polynucléiques dont la proportion augmente avec la concentration, et qui modifient profondément l'équilibre $\text{HAuCl}_4 \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^- + \text{H}^+$ et le potentiel d'électrode. Cet auteur ajoute que la stabilité de l'acide chloroaurique en solution concentrée n'est assurée qu'en élevant fortement la teneur en HCl libre. Mais l'expérience montre aussi que l'augmentation de la concentration en or et de l'acide libre élève le potentiel ${}_0E_{0,3}$, et dans ces conditions, il est difficile d'obtenir des valeurs satisfaisantes en solutions concentrées par la méthode des piles à électrodes de dissolution.

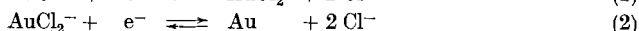
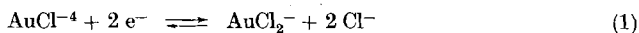
A titre de comparaison, nous donnons ci-après les valeurs obtenues par *Bjerrum*¹⁾ et *Grübe*²⁾. On constatera que les écarts $\Delta_0E_{0,3}$ sont plus grands pour les fortes teneurs en HCl libre comme nous l'avons déjà indiqué.

Tableau VI.

<i>Bjerrum & Kirschner</i>		<i>Grübe</i>	<i>Tschappat & Robert</i>
Solutions			
HAuCl ₄ , molarité	0,1	0,197 à 0,0197	0,005 à 0,1
HCl, molarité	0,1 à 1,0	0,2 à 1,0	0,0215
${}_0E_{0,3}$ volt (valeurs extrêmes)	0,992 à 1,008	0,998 à 1,018	0,987 à 1,0016
$\Delta_0E_{0,3}$ mv	16,0	26,0	14,0
${}_0E_{0,3}$ volt moyenne	1,001	1,010 ± 0,01	0,994 ± 0,003
Température	17°	40°	25°

B) Détermination du potentiel Au/AuCl₄⁻ par la méthode des piles à oxydo-réduction.

Si l'on titre une solution d'acide chloroaurique par un réducteur approprié, l'or trivalent est réduit successivement selon les deux réactions suivantes:



La première réaction permet de déterminer le potentiel normal red-ox AuCl₄⁻/AuCl₂⁻ ou ${}_0E_{3,1}$, et la deuxième, le potentiel normal de l'or à l'état d'ion chloroauréux Au/AuCl₂⁻ ou ${}_0E_{0,1}$ (*Bjerrum* et *Arnfred*).

Ces deux réactions d'électrode correspondent aux intervalles AB et BCD de la courbe (fig. 2) qu'on obtient en portant en abscisse les quantités de réducteur ajoutées, et en ordonnée, la force électromotrice de la pile constituée par une électrode indifférente (Pt poli) plongeant dans un volume donné de la solution chloroaurique et par une électrode de référence (calomel à KCl saturé).

Dans le court intervalle AB, la réaction d'électrode I abaisse progressivement la f. ém. E_m par suite de la conversion de l'acide chloro-

¹⁾ *Bjerrum & Kirschner*, Mém. Acad. Sc. Danemark 51 (1918).

²⁾ *Grübe*, Z. El. Ch. 35, 703 (1929).

aurique en acide chloroaurique. La relation suivante permet de calculer le potentiel normal ${}_0E_{3,1}$:

$${}_0E_{3,1} = E_m + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{AuCl}_2^-)(\text{Cl}^-)^2}{(\text{AuCl}_4^-)} + E'' - \pi_d'$$

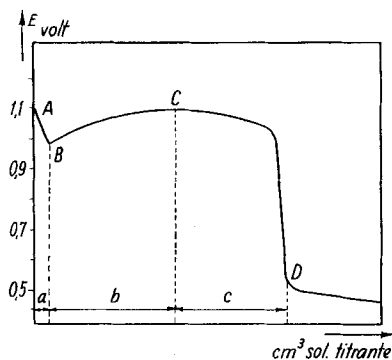


Fig. 2.

Ensuite, par addition ultérieure de réducteur la f. é. m. croît de B en C pour diminuer jusqu'au point D qui correspond à la précipitation totale de l'or contenu dans la solution. A partir de B, on observe une précipitation de l'or sur l'électrode de Pt, mais en quantité suffisamment faible pour qu'il n'en résulte pas de variation appréciable de la concentration de l'or en solution.

Dans cet intervalle BC, nous avons ainsi une superposition des deux réactions (1) et (2), et la présence de l'or sur l'électrode a pour résultat de favoriser la deuxième réaction qui deviendra prédominante. Ainsi E_m augmentera jusqu'à la réduction complète de l'acide chloroaurique, indiquée par le point C de la courbe.

Dans cette phase, le potentiel d'électrode est régi par la deuxième réaction et la formule pour le calcul du potentiel normal $\text{Au}/\text{AuCl}_2^- = {}_0E_{0,1}$ devient:

$${}_0E_{0,1} = E_m + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Cl}^-)}{(\text{AuCl}_2^-)} + E'' - \pi_d'$$

E_m étant la f. é. m. mesurée.

A partir du point C, le potentiel d'électrode est le même, mais il est difficile d'obtenir des valeurs stables de la f. é. m. par suite de la variation continuelle de la concentration de l'acide chloroaurique et du manque de stabilité de ce composé, se traduisant par la précipitation pondérable de l'or réduit.

En conséquence, connaissant les potentiels normaux

$$\text{AuCl}_4^-/\text{AuCl}_2^- = ({}_0E_{3,1}) \text{ et } \text{Au}/\text{AuCl}_2^- = ({}_0E_{0,1})$$

il est possible de calculer le potentiel

$$\text{Au}/\text{AuCl}_4^- = ({}_0E_{0,3})$$

en appliquant la règle de *Luther*¹⁾ qui s'exprime ainsi :

$$(m - n) {}_0E_{m,n} = m {}_0E_{m-n} - n {}_0E_n$$

m et n indiquant les charges: $m > n$,

${}_0E_m$, ${}_0E_n$ et ${}_0E_{mn}$ se rapportent aux potentiels d'électrode.

Nous aurons pour l'or :

$$2 {}_0E_{3,1} = 3 {}_0E_{0,3} - {}_0E_{0,1} \text{ d'où}$$

$${}_0E_{0,3} = \frac{2 {}_0E_{3,1} + {}_0E_{0,1}}{3}$$

Partie expérimentale.

Appareillage. Mêmes appareils que pour la mesure de E_m dans les piles à électrodes de dissolution (voir p. 334). Par contre le montage de la pile est légèrement différent (fig. 3) : elle est formée par une électrode L de Pt plongeant dans une quantité d'acide chloroaurique exactement mesurée. La cuve possède un tube adducteur T permettant l'entrée du gaz inerte et 3 ouvertures pour l'introduction de l'électrode L, du réactif B et du tube de la jonction fixe J_1 . L'électrode de référence (calomel à KCl saturé) est reliée à la cuve par une série de godets et de tubes en verre, remplis de KCl saturé. Le tube de la jonction fixe J_1 doit être fermé par un tampon en agar-agar saturé de KCl afin d'éviter la diffusion de la solution à titrer dans les godets de liaison.

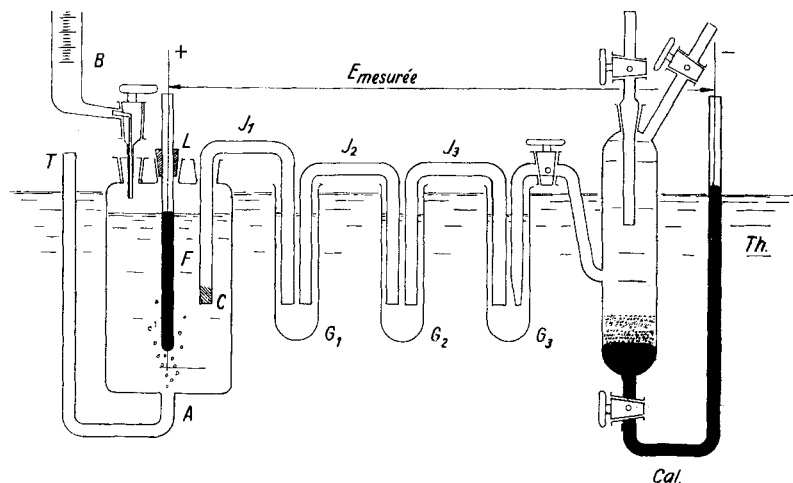


Fig. 3.

Suivant les conditions de travail, nous avons utilisé une burette de 25 cm³ permettant d'apprécier 0,05 cm³, ou une microburette de 2 cm³ dont la précision de lecture est de $\pm 0,005$ cm³. La pile plonge dans un bac muni d'un thermostat à réglage automatique de la température à $25^\circ \pm 0,05^\circ$.

Préparation des solutions. Nous avons utilisé les mêmes solutions chloroauriques que pour les recherches précédentes, mais avec une adjonction supplémentaire de KCl afin d'améliorer la stabilité de l'électrode. La molarité en chlorure est maintenue constante

¹⁾ *Luther*, Z. physikal. Ch. **34**, 488 (1900).

Tableau VII.
Potentiel red-ox normal $\text{AuCl}_4^-/\text{AuCl}_2^- = {}_0E_{3,1}$.

Solution	Réducteur Na_2SO_3	π_d'	${}_0E_{3,1}$
HAuCl_4 0,005-m. + HCl 0,0215-m.	KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$0,9353 \pm 0,0028$ volt
HAuCl_4 0,010-m. + HCl 0,0215-m.	KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$0,9358 \pm 0,0028$ volt
HAuCl_4 0,050-m. + HCl 0,0215-m.	KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$0,9330 \pm 0,0028$ volt
HAuCl_4 0,0454-m. + HCl 0,0227-m.	KCl 0,400-m.	-0,002 volt	$0,9350 \pm 0,0028$ volt
HAuCl_4 0,010-m. + HCl 0,0215-m.	Réducteur TiCl_3 KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$0,9365 \pm 0,0028$ volt
HAuCl_4 0,010-m. + HCl 0,0215-m.	Réducteur $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$0,9348 \pm 0,0028$ volt
HAuCl_4 0,0454-m. + HCl 0,0227-m.	KCl 0,400-m.	-0,0025 volt	$0,9330 \pm 0,0028$ volt

Moyenne ${}_0E_{3,1} = +0,9350 \pm 0,0028$ à 25° (écart entre les valeurs extrêmes 0,0035 volt).

Tableau VIII.
Potentiel normal $\text{Au}/\text{AuCl}_2^- = {}_0E_{0,1}$.

Solution	Réducteur Na_2SO_3	π_d'	${}_0E_{0,1}$
HAuCl_4 0,005-m.	KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$1,1110 \pm 0,0021$ volt
HAuCl_4 0,010-m.	KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$1,1113 \pm 0,0021$ volt
HAuCl_4 0,050-m.	KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$1,1128 \pm 0,0021$ volt
HAuCl_4 0,0454-m.	KCl 0,400-m.	-0,002 volt	$1,1126 \pm 0,0021$ volt
HAuCl_4 0,010-m.	Réducteur TiCl_3 KCl 0,200-m.	-0,003 volt	$1,1142 \pm 0,0021$ volt

Moyenne ${}_0E_{0,1} = +1,1130 \pm 0,0021$ volt à 25° (écart entre les valeurs extrêmes 0,0032 volt).

(0,0215-m. HCl + 0,200-m. KCl) tandis que celle de l'or varie de 0,05 à 0,005, de façon à faciliter la comparaison des résultats avec ceux donnés par les piles à électrode de dissolution.

Les solutions réductrices nécessaires au titrage sont: le sulfite de sodium, le chlorure titané et le thiosulfate de sodium, préparés à partir de produits puriss. *Merck*. Les titres ont été déterminés par la méthode classique de la manganométrie avec une précision de $\pm 0,5\%$.

Notons que le thiosulfate de sodium ne permet pas de déterminer le potentiel ${}_0E_{\text{Au}/\text{AuCl}_2}$ par suite de la formation d'aurothiosulfate. La f. ém. devient instable dans l'intervalle BCD de la courbe.

Préparation des électrodes. Les électrodes sont constituées par un fil de Pt poli de 1 à 2 cm de longueur et de 0,5 mm de diamètre. Le fil est soudé à l'extrémité d'un tube de verre et le contact est assuré par du mercure dans lequel plonge une tige en platine qui sert de liaison avec l'appareil de mesures.

Avant chaque expérience l'électrode est décapée dans l'eau régale, lavée à l'eau et abandonnée 24 h. dans l'eau distillée. Ensuite, avant de procéder au titrage, cette électrode est immergée 2 à 3 h. dans la solution aurique.

Technique du titrage. 50 cm³ de la solution d'acide chloroaurique sont introduits dans la cuve. On chasse l'air par un courant régulier d'azote (2 bulles par seconde). On fixe l'électrode, le tube de la jonction liquide et le bec de la burette en prenant la précaution de laisser un espace libre afin de permettre la sortie du gaz.

Le volume des adjonctions individuelles de réactif réducteur ne doit pas dépasser 0,04 cm³ au début dans l'espace AB de la courbe, puis à partir du point B, ce volume est augmenté à 0,2 cm³, l'intervalle BCD étant plus étendu.

Après chaque adjonction minutée, on mesure la f. ém. E_m qui se stabilise très rapidement (1 à 2 min.). Durée d'une opération: 60 min. environ. Température $25^\circ \pm 0,05^\circ$.

Résultats. Nous donnons dans les tableaux VII et VIII, nos valeurs de ${}_0E_{3,1}$ et ${}_0E_{0,1}$, en tenant compte du potentiel de jonction π_d' qui est légèrement plus faible que π_d par suite de l'adjonction de KCl aux solutions d'or.

Potentiel normal Au/AuCl₄⁻ = ${}_0E_{0,3}$ calculé par la règle de Luther:

$${}_0E_{0,3} = 0,9942 \pm 0,0025 \text{ volt à } 25^\circ.$$

Nous donnons le tableau IX récapitulant les valeurs moyennes de ${}_0E_{0,3}$, ${}_0E_{3,1}$ et ${}_0E_{0,1}$ indiquées resp. par *Bjerrum*, *Grübe* et nous-mêmes.

Tableau IX.

	T°	${}_0E_{0,3}$	${}_0E_{3,1}$	${}_0E_{0,1}$
<i>Pile à électrode de dissolution</i>				
<i>Bjerrum & Kurschner</i>	17°	1,001 volt	—	—
<i>Grübe</i>	40°	1,010 \pm 0,010 volt	0,950 \pm 0,010 volt	1,130 \pm 0,02 volt
	60°	0,990 \pm 0,010 volt	0,960 \pm 0,020 volt	1,040 \pm 0,03 volt
<i>Tschappat & Robert</i>	25°	0,9940 \pm 0,003 volt	—	—
<i>Pile à oxydo-réduction</i>				
<i>Bjerrum & Björöling</i>	20°	0,994 volt	0,932 volt	1,119 volt
<i>Tschappat & Robert</i>	25°	0,9942 \pm 0,003 volt	0,9350 \pm 0,003 volt	1,1130 \pm 0,002 volt

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons tout d'abord cherché à déterminer le potentiel normal de l'ion aurique en solution d'acide chloroaurique par la méthode des piles à électrodes de dissolution.

Nous nous sommes efforcés de faire ressortir l'influence de la nature de l'électrode en or, en examinant les effets de l'emploi d'un métal écroui, recuit à 600° ou encore d'un dépôt électrolytique d'or sur du platine poli. Le Pt doré brillant a donné des résultats reproductibles à 3 mv près pour une molarité en or inférieure ou égale à 0,1. Pour la solution 0,5-m. la stabilité est moins bonne.

Il a été tenu compte du potentiel de jonction liquide, déterminé pour chaque solution par la relation *Henderson-Cumming*.

Nous avons mesuré ensuite des potentiels d'oxydo-réduction ${}_0E_{3,1}$ et ${}_0E_{0,1}$ par titrage au moyen de solutions réductrices: sulfite de sodium, chlorure titanéux et thiosulfate de sodium.

Cette méthode a donné de bons résultats, la stabilité de la f. ém. des piles à oxydo-réduction était meilleure, surtout après adjonction de KCl aux solutions d'acide chloroaurique. Si le sulfite de sodium et le chlorure de titane ont permis de déterminer ${}_0E_{3,1}$ et ${}_0E_{0,1}$ sans difficulté, le thiosulfate de sodium réagit avec le sel aureux et n'a pas donné de résultats reproductibles pour ${}_0E_{0,1}$.

Les valeurs obtenues pour ${}_0E_{0,3}$ par les deux méthodes décrites sont en accord satisfaisant pour les molarités en or ne dépassant pas 0,1; toutefois, la stabilité des électrodes en or n'est pas aussi bonne que celle des électrodes en Pt doré utilisées dans la méthode des piles à oxydo-réduction:

Pile à électrode de dissolution
 ${}_0E_{0,3} = 0,9940 \pm 0,003$ volt à 25°.
 (mesuré)

Pile à oxydo-réduction
 ${}_0E_{0,3} = 0,9942 \pm 0,002$ volt à 25°.
 (calculé)

Ces valeurs sont en accord avec celles indiquées par *Bjerrum* et ses collaborateurs (0,994 v à 20°) pour des solutions de concentration en or et HCl très différentes des nôtres.

Lausanne, Laboratoire d'électrochimie
 de l'Ecole polytechnique de l'Université.
