

## 94. Recherches préliminaires effectuées à l'aide du radio-zinc 65

par Ch. Haenny et P. Mivelaz.

(7 II 48)

Le radio-zinc 65 préparé par l'action des protons rapides sur le cuivre suivant la réaction nucléaire



présente une radioactivité caractérisée par une période assez longue, de 250 jours, et par une radiation électromagnétique (gamma et X) assez pénétrante pour constituer un produit très utile pour l'étude des propriétés des ions d'un métal relativement peu noble. Il permet en particulier d'évaluer la teneur en zinc de solutions où les ions zinc se trouvent à des concentrations extrêmement faibles, allant jusqu'à  $10^{-15}$  n. Le radio-zinc que nous avons utilisé a été obtenu à l'aide du cyclotron de l'Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale à Zurich, à partir d'un cuivre qui était en tout cas spectroscopiquement exempt de zinc.

Nous avons étudié des solutions de  $p_{\text{H}}$  suffisamment bas ou parfois suffisamment élevé pour que le zinc ne puisse en aucun cas former des colloïdes et donner lieu à des phénomènes particulièrement gênants pour l'étude des solutions vraies.

La radioactivité des substances solides a été mesurée à l'aide d'un compteur auto-extincteur de *Geiger-Müller* cylindrique, rempli d'argon et de vapeur d'alcool. L'amplificateur comportait néanmoins un premier étage extincteur de *Neher et Harper*. Les tests de bon fonctionnement du compteur et des appareils ont donné des résultats satisfaisants. Le coefficient thermique du compteur est trop faible pour qu'il soit utile de le maintenir au cours des mesures dans une enceinte thermostatique. Les activités comparées ont été mesurées avec une géométrie bien définie, maintenue identique. Les chiffres donnés par le numératuer ont été corrigés pour tenir compte du pouvoir de résolution de l'appareil. Le nombre lu sur le numératuer a toujours été notablement inférieur à la moitié du nombre maximum des impulsions irrégulièrement espacées enregistrables par le numératuer utilisé. Nous donnons plus loin le mode de mesure de la radioactivité des ions zinc en solution.

On trouvera dans le fascicule de M. *Haissinsky*<sup>1)</sup> une précieuse mise au point de nos connaissances actuelles sur les propriétés électrochimiques des substances radioactives et sur celles des ions aux grandes dilutions.

### 1. Echange entre le zinc métallique et les ions zinc dissous.

*V. Hevesy et Biltz*<sup>2)</sup> ont observé entre une lame de plomb métallique et les ions plombieux en solution, un échange auquel participent en une heure quelque 150 couches d'atomes

<sup>1)</sup> Actualités Scientifiques et Industrielles No. 1009, Hermann & Cie., Paris 1946.

<sup>2)</sup> *V. Hevesy et Biltz*, Z. Physikal. Ch. B. 3, 271 (1929).

du métal. *B. V. Rollin*<sup>1)</sup> a indiqué l'existence d'un échange entre les ions zinc et la poudre de ce métal. Il a montré que l'échange entre les ions  $\text{Ag}^+$  et l'argent métallique d'une lame ou d'un miroir intéressait un nombre de couches d'atomes, variable de 10 à 150 suivant le traitement subi au préalable par la surface métallique.

Nous avons placé une lame de zinc décapée tournant à une vitesse de 900 tours/minute dans une solution à 20° C, de  $\text{p}_\text{H}$  5, contenant 4 mgr. de  $\text{Zn SO}_4$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  et  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  gr. de radio-zinc. Cette lame acquiert une radioactivité qui grandit tout d'abord en fonction de la durée du contact avec la solution radioactive, puis qui reste constante si l'on prolonge son immersion ou si l'on remplace la solution active par une solution de  $\text{ZnSO}_4$  inactif de même  $\text{p}_\text{H}$  ou par de l'eau. La lame de zinc a été soigneusement lavée avant d'en mesurer la radioactivité qui ne peut provenir d'une simple contamination. L'accroissement de la radioactivité de la lame de zinc en fonction du temps d'immersion dans la solution radioactive peut se traduire graphiquement de la manière suivante:

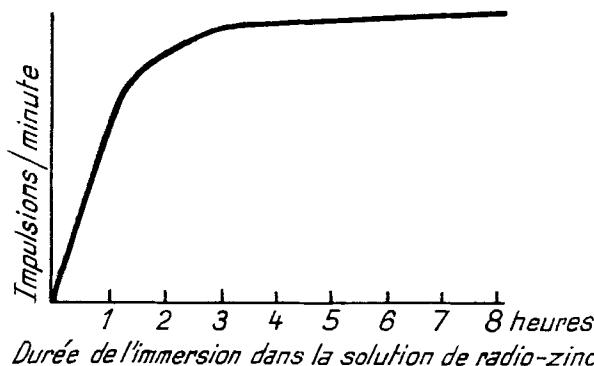
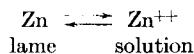


Fig. 1.

Une lame, retirée de la solution radioactive avant qu'elle ait acquis sa plus grande activité, pour être plongée dans une solution de sulfate de zinc inactif de même  $\text{p}_\text{H}$  que la précédente, perd une partie de sa radioactivité. Une lame de zinc tout d'abord décapée puis abandonnée pendant 24 heures dans une atmosphère humide ou dans une solution de  $\text{ZnSO}_4$  inactif de  $\text{p}_\text{H}$  5, ne devient plus radioactive par immersion dans une solution contenant du sulfate de radio-zinc.

Une lame de zinc sur laquelle on a déposé du radio-zinc par électrolyse, lavée soigneusement à l'eau et avec une solution de sulfate de zinc inactif de  $\text{p}_\text{H}$  5, perd peu à peu sa radioactivité au contact d'une solution identique à cette dernière.

La nature des phénomènes observés et décrits ci-dessus ne varie ni avec la nature du zinc utilisé, ni avec le procédé de décapage. Les faits observés peuvent s'expliquer par un échange entre les atomes du zinc métallique donnant des ions zinc solubles tandis qu'inversément des ions zinc dissous se déposent sur la lame, ce que l'on peut exprimer par le schéma:



Ce phénomène paraît se produire aussi longtemps que la surface du métal n'est pas suffisamment altérée; il cesse en quelques heures,

<sup>1)</sup> *B. V. Rollin*, Am. Soc. **62**, 86 (1940).

avant que soit atteint un équilibre d'échange, par suite de la pellicule d'oxyde ou de sel basique du zinc qui se forme à la surface du métal. L'échange entre le zinc combiné de cette pellicule et les ions zinc dissous, s'il existe, est considérablement plus lent que l'échange entre ion et métal; il est inobservable dans nos conditions d'expérience.

La vitesse d'activation de la lame doit correspondre à la vitesse de formation de la pellicule. Rien d'ailleurs ne permet d'assurer qu'au moment où l'accroissement de la radioactivité de la lame dans la solution cesse, la pellicule recouvre toute la surface du métal d'une manière étanche; il n'est pas exclu que seuls les centres actifs pour cet échange soient bloqués par la formation de quelque oxyde ou oxy-sel.

Cette pellicule est très mince. Toute l'activité de la lame disparaît par une dissolution superficielle dans de l'acide chlorhydrique, correspondant à la formation de 0,24 mg/cm<sup>2</sup> de Cl<sub>2</sub>Zn. Si une pellicule continue était formée d'oxyde de zinc, son épaisseur serait inférieure à 25  $\mu$ .

Une petite quantité seulement des ions zinc dissous, moins de 4 %, intervient par échange dans la constitution de la pellicule. Si l'on veut considérer que toute la surface du métal participe également à l'échange, on peut calculer qu'une centaine de couches atomiques du zinc y sont intéressées.

## 2. Dépôt spontané.

Le dépôt spontané n'a pas lieu exclusivement sur des métaux moins nobles suivant la règle habituelle du déplacement électro-chimique. *B. V. Rollin* (loc. cit.) a récemment mis en évidence un dépôt spontané de l'argent sur de l'or ou sur du platine, bien que ces deux métaux soient plus nobles que l'argent. En une heure, quelque cent couches d'atomes sont intéressées à cet échange. Le zinc étant beaucoup moins noble que l'argent, nous avons voulu nous rendre compte si les ions de ce métal pouvaient encore se déposer sur l'or ou le platine. La différence entre les potentiels normaux de l'argent et de l'or n'est que de 0,6 volts alors qu'elle est de 2,2 volts entre ceux du zinc et de l'or et elle est plus grande encore si l'on compare le zinc au platine.

Le zinc métallique diffuse facilement dans le platine, fait bien connu et qui nécessite le cuivrage des cathodes de platine avant qu'on n'y dépose le zinc. Cette diffusion exceptionnellement rapide à la température ordinaire est encore accélérée par l'élévation de la température. Le radio-zinc déposé par électrolyse sur platine ne peut plus, au bout d'un certain temps (quelques jours) ou après chauffage à 800° C, être dissous entièrement par l'action prolongée de l'acide

nitrique, par l'attaque anodique ou par une action mécanique superficielle.

Malgré cette rapide diffusion qui est de nature à faciliter la mise en évidence d'un dépôt spontané, nous n'avons pu observer de dépôt spontané sur du platine maintenu en contact pendant 1000 heures avec une solution de radio-zinc à un  $p_H$  de 5. Aucun dépôt spontané sur l'or ne put être décelé non plus. S'il y a échange, moins de 10 couches atomiques du platine ou de l'or y participent.

#### *Mesure de la radioactivité du radio-zinc en solution.*

Dans la plupart des expériences suivantes, la concentration en zinc a été déterminée par la mesure de la radioactivité, effectuée comme précédemment à l'aide d'un tube compteur de *Geiger-Müller*, mais non plus en utilisant le zinc précipité sur un support ou un sel de zinc à l'état solide, mais en se servant directement de la solution radioactive ramenée à un volume constant, placée dans une cuve formée par l'intervalle compris entre deux cylindres coaxiaux soudés l'un à l'autre à la base. Le tube compteur est placé verticalement (effet zéro plus faible qu'en position horizontale), dans des conditions toujours identiques, au centre de cette cuve. Ce dispositif qui permet une meilleure utilisation de la radiation émise rend les mesures plus précises et mieux reproductibles que précédemment.

#### *3. Dépôt du zinc par électrolyse.*

Nous nous sommes proposé de déterminer la vitesse de dépôt et la limite à laquelle on peut arriver en précipitant le zinc par une électrolyse prolongée, dans les conditions fixées habituellement pour l'analyse par électrolyse ordinaire et dans des conditions établies pour les microdosages.

La solution tamponnée de  $p_H$  5 renferme dans  $100 \text{ cm}^3$ : 1 gr. d'acétate de sodium, quelques gouttes d'acide acétique glacial, et environ  $5 \times 10^{-14}$  gr. de zinc radioactif sous la forme de sulfate.

Cette solution contenait de plus 2 mgr. de fer sous la forme de sulfate; la présence de ce métal ne doit modifier ni la vitesse du dépôt, ni la limite d'épuisement de la solution dans les conditions réalisées. Les électrodes sont constituées par deux lames de platine brillant plongeant dans  $50 \text{ cm}^3$  de solution, placés face à face à une distance de 20 mm., chaque face ayant  $4 \text{ cm}^2$ .

La vitesse de dépôt a été mesurée par la vitesse d'épuisement en zinc de la solution, en prélevant  $1 \text{ cm}^3$  de celle-ci à diverses époques pour en mesurer la radioactivité dans des conditions bien définies (géométrie identique) après dilution de ce  $\text{cm}^3$  à  $25 \text{ cm}^3$ . On a procédé à 15 prélèvements. A la fin du temps d'électrolyse (10 h.), la solution restante occupe un volume de  $34,8 \text{ cm}^3$  au lieu de  $35$ , par suite de l'évaporation. Concentrée à  $25 \text{ cm}^3$ , cette liqueur présente encore une activité facilement mesurable de  $57 \pm 4$  impulsions. La figure 2 traduit le résultat des mesures lorsque la tension d'électrolyse passe de 3,5 à 3,9 V., le courant étant de 20 mA. et la température de  $17^\circ \text{C}$ . La radioactivité de la solution initiale ayant été de  $3700 \pm 200$  impulsions/minute, on peut calculer qu'elle se serait abaissée, en 13 heures d'électrolyse, à  $80 \pm 7$ , si aucun prélèvement n'avait été effectué.

La figure 3 traduit le résultat des mesures lorsque la tension d'électrolyse a été élevée à 6,5—6,8 volts, le courant étant de 100 mA. et la température de  $12^\circ \text{C}$ . La radioactivité initiale de la solution a passé par suite de l'électrolyse de  $3700 \pm 200$  à  $38,5 \pm 4$ , cette dernière valeur étant calculée pour le volume complet de la solution. Pour connaître

la vitesse réelle de dépôt, il faudrait corriger les valeurs mesurées pour tenir compte de l'effet des prélèvements sur la diminution de la teneur en zinc. On constate que dans les deux cas cette vitesse s'annule après 10 ou 13 heures d'électrolyse alors que le 98 ou le 99 % des ions zinc se sont déposés.

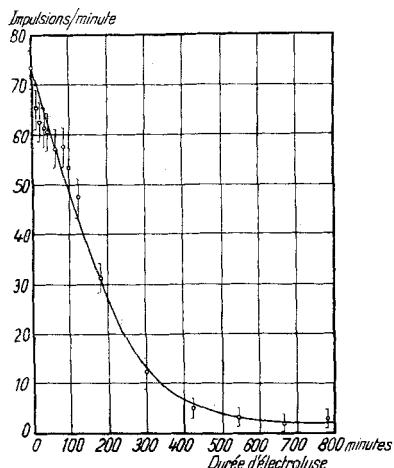


Fig. 2.

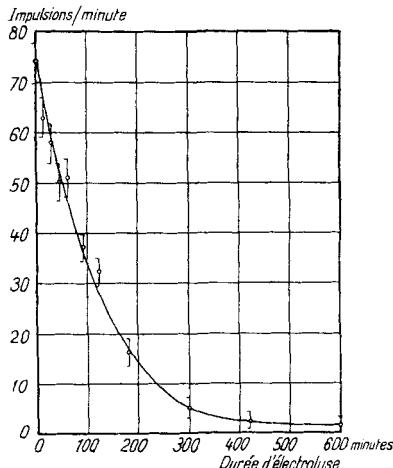


Fig. 3.

On peut en conclure:

1. Le dépôt se produit régulièrement au cours de l'électrolyse avec une vitesse constamment décroissante. On n'observe pas d'anomalie semblable à celle signalée par *M. Haïssinsky*<sup>1)</sup> pour le Th C ou observée parfois par le chimiste lors des dépôts macroscopiques.
2. Même aux grandes dilutions en zinc de  $3 \cdot 10^{-14}$ -n., les conditions habituelles des dosages par électrolyse permettent le dépôt sur Pt des 98 ou de 99 % du zinc en solution, si l'opération est poursuivie assez longtemps avec une tension de 3,9 volts ou de 6,8 volts.
3. Les limites de précipitation auxquelles on aboutit par cet épuisement progressif peuvent être rapprochées de celles observées par *F. Joliot*<sup>2)</sup> et par *J. F. Flagg* et *W. E. Bleidner*<sup>3)</sup>, bien que les conditions soient assez différentes par la nature de la solution et par les phénomènes qui se produisent aux électrodes. Dans notre cas, les ions zinc ne peuvent être qu'en solution vraie et ne doivent pas pouvoir former des micelles colloïdales; par ailleurs, il ne faut pas oublier qu'en même temps que le zinc se dépose, il se produit un abondant dégagement d'hydrogène.

Des opérations analogues aux précédentes ont été réalisées suivant les méthodes de la microanalyse en utilisant un dispositif

<sup>1)</sup> *J. chim. phys.* **32**, 116 (1935).

<sup>2)</sup> *J. chim. phys.* **27**, 119 (1930).

<sup>3)</sup> *J. of Chemical Physics* **13**, 269 (1945).

analogue à celui adopté par *Pregl*<sup>1)</sup>. Pour éviter la contamination du platine qui se produit non seulement superficiellement mais également en profondeur, la cathode a été cuivrée. La solution de 2 cm<sup>3</sup> a été préparée suivant les indications de *P. Wenger* et ses collaborateurs<sup>2)</sup>, en milieu alcalin de  $p_H$  12. La durée de l'électrolyse a été prolongée de 20 à 30 minutes. Le nombre des impulsions/minute est passé de 600 à  $15 \pm 5$  pour quatre électrolyses toutes effectuées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire que le 97,5% du zinc s'est déposé. Des résultats de même nature ont été obtenus pour des solutions acides tamponnées, constituées comme précédemment par de l'acétate de sodium additionné d'acide acétique.

La précision du microdosage est ainsi bien supérieure à celle qui a pu être déterminée par pesée par *Wenger* et ses collaborateurs. Toutefois, il faut bien faire remarquer que les dépôts obtenus dans ces essais ne recouvrent jamais toute la surface des électrodes, et rien n'autorise à admettre ces conclusions pour des électrodes de zinc ou d'un métal complètement recouvert de zinc.

#### 4. Séparation du cuivre et du zinc par électrolyse.

On sait que le cuivre peut être déposé facilement, le zinc restant en solution, que ce soit par électrolyse rapide ou par la méthode du microdosage. La séparation est dite complète du point de vue de l'analyse chimique. C'est-à-dire qu'après l'électrolyse il reste moins de  $10^{-6}$  ion-gr. de cuivre par litre de solution.

On peut séparer le radio-zinc du cuivre irradié qui le contient en opérant de la manière suivante :

La cible de cuivre irradié est attaquée par l'acide nitrique à 50% chaud. La solution évaporée au bain-marie est reprise par 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée additionnée de 1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et de 20 mgr.  $SO_4Zn$ , 7 H<sub>2</sub>O comme entraîneur. L'électrolyse est faite avec des électrodes cylindriques coaxiales en toile de platine. Au bout de 3/4 d'heure, à 70° C et avec un agitateur de verre tournant à 500 tours/minute, un courant croissant de 0,5 à 2 ampères a déposé le cuivre; il en reste moins de  $10^{-6}$  ion-gr./cm<sup>3</sup> en solution. Alors que le sel de zinc donne une activité d'environ 2000 impulsions/min., le cuivre déposé ne présente aucune activité appréciable dans les mêmes conditions de mesure. On peut donc considérer que la totalité du radio-zinc reste en solution et de plus, la masse de cuivre étant de plusieurs grammes, on peut en conclure que le cuivre qui se dépose contient moins de  $10^{-6}$  gr. de zinc par gr. de cuivre.

Désirant disposer par la suite de cuivre contenant moins de  $10^{-15}$  gr. de zinc par gr. de cuivre pour la préparation du radio-zinc, nous avons voulu nous rendre compte si l'électrolyse pouvait nous permettre de l'obtenir.

Pour accroître considérablement la sensibilité de la méthode et détecter de très petites quantités de zinc qui pourraient être entraînées dans le cuivre, nous avons opéré sans adjonction intentionnelle de zinc inactif entraîneur, en effectuant l'électrolyse du

<sup>1)</sup> *Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3e éd., p. 185, Julius Springer, Berlin 1930.

<sup>2)</sup> *P. Wenger, Ch. Cimerman et G. Tschanum*, Microchimica Acta I, 51 (1937).

cuivre en présence de quelques  $10^{-14}$  gr. de zinc radioactif correspondant à 1200 impulsions/minute dans des conditions de mesure définies. Nous avons utilisé la technique du microdosage du cuivre suivant *Prell* avec une solution contenant 20 mgr. de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ . Après l'électrolyse, la solution contient moins de  $10^{-6}$  ion-gr. de cuivre par  $\text{cm}^3$  et le cuivre déposé sur la cathode ne donne aucune radioactivité observable. Les 5 mgr. de cuivre déposés sur la cathode ont donc entraîné moins de  $10^{-17}$  gr. de zinc. Un gr. de cuivre contient donc moins de  $2 \times 10^{-15}$  gr. de zinc.

### 5. Variation du potentiel critique de dépôt des ions zinc en fonction de la dilution.

Nous nous sommes tout d'abord proposés de déterminer approximativement tout au moins, les potentiels critiques de dépôt des ions zinc pour des solutions normales et  $10^{-4}$ -normales, en utilisant la technique habituelle du tracé des courbes: tension aux bornes de l'électrolyse-courant et potentiel cathodique-courant.

Le courant d'électrolyse a été connu à partir des indications d'un galvanomètre en tenant compte du courant dérivé qui passe au travers d'un voltmètre de grande résistance. Le potentiel de la cathode a été mesuré par la méthode d'opposition en utilisant une électrode au calomel saturée en KCl. Nous avons trouvé pour les solutions normales en ions zinc, avec des électrodes de platine brillant, un potentiel critique voisin de  $-0,80$  volts, valeur qui est un peu plus négative que celle de  $-0,77$  volts habituellement indiquée. Bien que la surtension de l'hydrogène sur le platine soit faible, il est facile pour cette concentration de ne pas être gêné par la décharge des ions hydrogène, et les courbes obtenues présentent l'allure classique, tout à fait régulière. Il n'en va plus de même par contre pour les solutions  $10^{-4}$ -normales. Les courbes potentiel cathodique-courant présentent une allure qui peut être schématisée de la manière suivante (fig. 4):

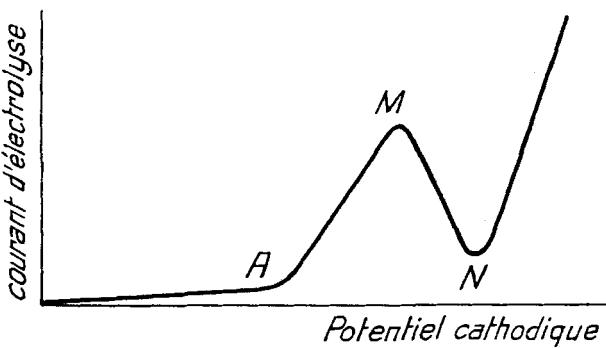


Fig. 4.

Le premier potentiel critique A correspond au dégagement de l'hydrogène sur le platine. Le maximum M, tout particulièrement bien défini en absence d'agitation, marque l'influence du dépôt du zinc qui amène une élévation de la surtension de l'hydrogène. Dès que le potentiel correspondant au minimum N est atteint, on a dépassé le potentiel critique de décharge de l'hydrogène sur le zinc. On peut vraisemblablement considérer que le potentiel  $p_M$  correspondant au maximum M est très proche du potentiel critique de dépôt du zinc. Les valeurs obtenues pour  $p_M$  ont été les suivantes:  $-1,05$ ,  $-0,95$ ,  $-0,95$ ,  $-1,0$  volts. Elles correspondent assez bien au potentiel critique calculé en utilisant la relation de *Nernst*.

Nous avons voulu immédiatement vérifier la loi de *Nernst* pour des dilutions beaucoup plus grandes. Admettant sans en avoir encore une absolue certitude que notre radio-zinc était exempt de quantités de zinc inactif provenant du cuivre irradié, suffisantes pour fausser notablement le calcul de la concentration de nos solutions, nous avons préparé des solutions qui doivent être voisines de  $2 \times 10^{-15}$ -n. en ions zinc.

Il est évident que la méthode classique de détermination des potentiels critiques utilisant les courbes potentiel-courant est défaillante. La méthode de *Paneth* et *Hevesy*<sup>1)</sup> (courbes de décomposition de 2me espèce) la remplace avantageusement. Nous avons maintenu les potentiels de diverses cathodes de platine, de cadmium ou d'étain constants à 0,02 volt près pendant 22 heures. L'anode a toujours été en platine de  $10 \text{ cm}^2$  de surface, les cathodes rectangulaires de  $5 \times 2,5 \text{ cm}$ . Ces dernières ont toujours été lavées abondamment à l'eau distillée et séchées avant la mesure de la radioactivité à l'aide du tube compteur de *Geiger-Müller*.

L'électrolyse a été effectuée en milieu tamponné de  $\text{p}_\text{H}$  5, constitué de la manière suivante:

radio-zinc	environ $10^{-13}$ gr.
fer	2 mgr.
acétate de sodium	12,5 gr.
acide acétique	2,5 $\text{cm}^3$
dans 250 $\text{cm}^3$ de solution	

Il faut surveiller et régler la tension aux électrodes, les variations sont particulièrement marquées pendant les premières heures d'électrolyse.

Les résultats obtenus peuvent être condensés dans le graphique suivant. Les vitesses moyennes de dépôt permettent, ainsi que l'a montré *Joliot* (loc. cit.), la déduction d'un potentiel critique qui varie très peu avec la durée de l'électrolyse en divers potentiels fixés.

Des résultats de même nature ont été obtenus avec des solutions non tamponnées de  $\text{p}_\text{H}$  4 contenant:  $10^{-13}$  gr. de sulfate de radio-zinc, quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 mgr. de fer sous la forme de sulfate dans 250  $\text{cm}^3$  d'eau distillée. La reproductibilité des essais relatifs à ces solutions est moins bonne que pour les solutions tamponnées. Les mesures en milieu tamponné sont donc les plus précises et elles pourront être améliorées encore par la suite. L'intensité de dégagement d'hydrogène pour un potentiel cathodique donné varie avec la nature de la cathode. Elle est la plus grande pour le platine. Les électrodes qui ne sont en aucun cas recouvertes de zinc, et il s'en faut de beaucoup, présentent naturellement pour l'hydrogène la surtension correspondante au métal de base dont elles sont faites. Le courant d'électrolyse n'a jamais dépassé  $100 \times 10^{-4}$  ampères.

Bien que ces courbes demandent encore à être complétées, on voit déjà néanmoins que le potentiel critique de dépôt des ions zinc pour les solutions utilisées n'est nullement voisin de -1,18 volts, valeur calculée à l'aide de l'équation de *Nernst* en admettant pour potentiel normal la valeur de -0,76 volts, la plus grande possible,

<sup>1)</sup> *Paneth et v. Hevesy*, Sber. Akad. Wien, **122**, 1037 (1913); **123**, 1619 (1914).

mais qu'il est en réalité proche de  $-1$  volt pour les électrodes de cadmium et d'étain. Il est moins bas pour le platine. Il semble donc que l'équation de Nernst n'est plus applicable dans nos conditions,

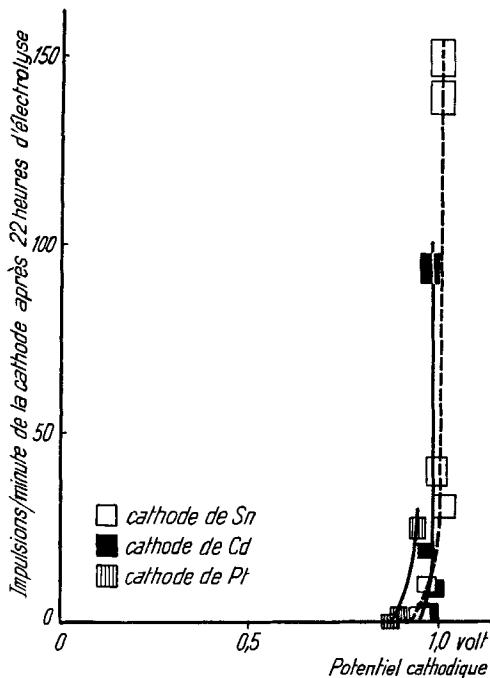


Fig. 5.

pour le calcul du potentiel critique de dépôt des ions zinc aux grandes dilutions et que d'autre part ce potentiel critique n'est pas toujours indépendant de la nature de l'électrode.

Mme Wertenstein<sup>1)</sup>, Joliot (loc. cit.), Schmid, Vögele et Winkelmann<sup>2)</sup> et G. Heal<sup>3)</sup> ont déjà trouvé des résultats qui paraissent incompatibles avec l'équation de Nernst; M. Haïssinsky (loc. cit.) a trouvé par contre que jusqu'à une dilution de  $10^{-13}$ , les potentiels critiques de dépôt du bismuth correspondent à ceux que l'on peut calculer avec cette équation.

#### RÉSUMÉ.

Ces recherches préliminaires effectuées à l'aide du radio-zinc 65 nous ont permis de conclure que:

1. la réaction d'échange  $Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$  entre la surface du zinc métallique et les ions dissous a lieu en solution de  $p_H 5$ : elle n'atteint pas très rapidement un état d'équilibre; elle cesse au bout de quelques heures, avant que l'équilibre d'échange ci-dessus soit atteint, par suite probablement de l'altération superficielle du métal;

<sup>1)</sup> C. R. Soc. Scient. Varsovie **10**, 771 (1917).

<sup>2)</sup> Helv. **15**, 393 (1932).

<sup>3)</sup> National Research Council of Canada, Montreal Laboratory Report MC 33.

2. la pellicule superficielle n'échange plus, ou n'échange que très lentement, le zinc combiné qu'elle contient avec les ions dissous;

3. la vitesse d'activation d'une lame de zinc doit correspondre à la vitesse de formation de cette pellicule bloquant les centres actifs d'échange;

4. les ions zinc ne se déposent pas spontanément, ou se déposent en tout cas beaucoup moins que les ions argent, sur l'or et le platine;

5. dans les conditions habituelles des macro- et des microdosages, l'électrolyse précipite sur le platine ou sur le cuivre le 98 % et plus des ions zinc contenus dans la solution, en laissant toutefois à l'état dissous une fraction de ceux-ci constante pour un potentiel donné, même lorsque ce potentiel est bien supérieur au potentiel théoriquement nécessaire pour un dépôt plus complet;

6. l'électrolyse permet de séparer du zinc un cuivre contenant moins de  $10^{-15}$  gr. de zinc par gr. de cuivre;

7. aux très grandes dilutions, l'équation de *Nernst* ne paraît plus valable pour les ions zinc.

Des recherches sont poursuivies sur ces questions.

Nous exprimons nos remerciements au Directeur de l'Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, M. le Prof. Scherrer, et à M. le Dr Preiswerk du même Institut, ainsi qu'à la Direction de l'Institut du Radium à Genève, pour les produits qu'ils ont aimablement mis à notre disposition.

Laboratoire de chimie physique de l'Ecole Polytechnique  
de l'Université de Lausanne.

### 95. Veilchenriechstoffe.

27. Mitteilung<sup>1)</sup>

#### Infrarotspektren in der Iron- und Jonon-Reihe

von H. Günthard und L. Ruzicka.

(7. II. 48.)

Die vorliegende Abhandlung ist die erste aus einer Untersuchungsreihe, in welcher die Anwendung der Infrarotspektroskopie auf die in unserem Laboratorium bearbeiteten organischen Körperfamilien untersucht wird. Dabei soll die Frage geprüft werden, ob die auf Grund der Untersuchung einfacher Verbindungen ermittelten charakteristischen Gruppenfrequenzen auch bei komplizierten Verbindungen noch unverändert Geltung besitzen. Insbesondere wird es uns interessieren, wie weit die Konstitution einer Verbindung von

<sup>1)</sup> 26. Mitt. Helv. **31**, 422 (1948).