

DÉPLACEMENT
DU
CUIVRE PAR LE ZINC ET LE CADMIUM

DANS QUELQUES SOLUTIONS DE SELS DE CUIVRE,

PAR M. A. DESTREM,

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Toulouse.



I. — DÉPLACEMENT DU CUIVRE PAR LE ZINC.

Lorsque, dans une dissolution d'un sel de cuivre, on trempe une lame de zinc pur, bien décapée, on sait que le cuivre est déplacé de sa dissolution saline et qu'il y est remplacé par le zinc.

De plus, cet échange se fait suivant des poids proportionnels aux équivalents des deux métaux.

Le cuivre mis en liberté se porte sur la lame de zinc et y forme un dépôt métallique qui varie d'aspect suivant la qualité du sel de cuivre dissous.

Avec le sulfate de cuivre, l'azotate de cuivre, le chlorure cuivrique, et, en général, avec tous les sels à acides forts, le dépôt est peu adhérent et se présente sous forme d'une masse noirâtre ou marron pulvérulente, peu adhérente à la lame de zinc.

Dans les dissolutions alcalines, telles que la liqueur cupropotassique ou cuproammoniacale, le dépôt est rouge-cuivre et parfaitement adhérent.

Toutes les conditions, pour obtenir l'adhérence et la beauté du dépôt, ont été étudiées avec soin par les spécialistes qui se sont occupés du cuivrage de fer ou de zinc par les procédés galvanoplastiques (dits *cuivrages directs*).

Tels sont le procédé de Weil qui emploie un bain alcalin composé de sulfate de cuivre, tartrate de soude ou de potasse et soude caustique;

Le procédé de Gauduin, qui consiste à opérer le déplacement du cuivre par le fer dans les sels doubles; d'oxyde de cuivre et d'oxydes alcalins des acides organiques polybasiques (tartrique, oxalique, citrique, etc.) avec un excès d'acides, quand ils n'attaquent pas trop fortement le fer.

Enfin, je citerai le procédé de Watt, spécial pour cuivrer le zinc, qui consiste à préparer un bain composé de sulfate de cuivre, d'ammoniaque et de cyanure de potassium.

Dans tous les cas, on remarquera que les dépôts sont obtenus adhérents dans des milieux basiques ou faiblement acidifiés par des acides faibles.

Dans cette première série d'expériences, j'ai recherché les conditions du déplacement du cuivre par le zinc et j'ai étudié les dépôts adhérents qui se forment dans les dissolutions des sels neutres de cuivre à acides faibles, et dans les dissolutions des sels de cuivre très faiblement alcalisés.

1° *Sels neutres de cuivre à acides faibles.* — Pour préparer ces liqueurs neutres, il faut prendre certaines précautions sur lesquelles j'insisterai; car la réussite des expériences dépend de la neutralisation complète de ces dissolutions.

Des solutions de sels de cuivre à acides faibles, étendues à 10 pour 100 environ, sont électrolysées, pendant plusieurs heures, par un courant faible (1 ou 2 daniells), en prenant comme électrode positive soluble une large lame de cuivre et comme électrode négative une lame de platine.

Par ce procédé, le sel de cuivre partiellement dissocié par l'eau se trouve, grâce à l'électrode soluble cuivre, avoir constamment son acide libre neutralisé.

Si, dans un pareil milieu soumis à l'électrolyse, on opère le déplacement du cuivre par le zinc, on remarque :

Que le dépôt est très adhérent et d'un beau brillant;

Que la couleur, au lieu d'être rouge comme celle du cuivre ordinaire ou du cuivre déposé par les procédés galvanoplastiques, a une teinte franchement jaune analogue à celle du laiton ordinaire.

2° *Dissolutions cuivriques faiblement alcalines.* — On prépare ces dissolutions en redissolvant exactement par l'ammoniaque ou la potasse, dans les sels de cuivre quelconques, le précipité d'hydrate d'oxyde de cuivre qui se forme, en évitant toutefois un excès de base.

Si, dans un milieu ainsi préparé, on opère le déplacement du cuivre par le zinc, on remarque :

Que le dépôt est très adhérent et d'un beau brillant;

Que la couleur n'est plus jaune, comme précédemment, mais d'une couleur jaune rouge intermédiaire entre celle du laiton et du cuivre ordinaire.

Dans les solutions salines de cuivre, préparées avec les soins que je viens d'indiquer, on immerge, pendant des temps égaux et très courts, une lame de zinc pur et parfaitement décapée.

Après chaque immersion, on a soin de renouveler la dissolution pour que les conditions de milieu ne varient pas.

La lame est ensuite lavée à l'eau distillée et séchée dans un dessiccateur à vide, avant d'être pesée.

IMMERSION D'UNE LAME DE ZINC DANS UNE DISSOLUTION D'ACÉTATE NEUTRE DE CUIVRE.

Dépôt très adhérent de couleur jaune du laiton ordinaire.

	Differences.
Poids initial de la lame de zinc	3,0431 ^{gr}
Après deux secondes d'immersion, poids de la lame Zn + Cu	+ 3 3,0434
Après deux secondes de plus d'immersion	-- 4 3,0430
»	-- 2 3,0428
»	-- 3 3,0425
»	-- 2 3,0423
»	-- 2 3,0421
»	-- 3 3,0418
»	-- 3 3,0415
»	-- 2 3,0413
»	-- 2 3,0411

IMMERSION D'UNE LAME DE ZINC DANS UNE DISSOLUTION DE FORMIATE NEUTRE DE CUIVRE.

Dépôt très adhérent de couleur jaune pâle.

	Differences.
Poids initial de la lame de zinc	4,2230 ^{gr}
Après deux secondes d'immersion, poids de la lame de zinc + Cu	+ 1 4,2231
Après deux secondes de plus d'immersion	-- 1 4,2230
»	-- 2 4,2228
»	-- 1 4,2227
»	-- 2 4,2225
»	-- 2 4,2223
»	-- 2 4,2221

IMMERSION D'UNE LAME DE ZINC DANS UNE DISSOLUTION DE PICRATE DE CUIVRE (1).

Dépôt très adhérent de couleur jaune verdâtre.

		Différences.
Poids initial de la lame de zinc.....	^{gr} 2,0321	
Après deux secondes d'immersion, poids de la lame de zinc + Cu.....	2,0322	+ 1
Après deux secondes de plus d'immersion.....	2,0320	- 2
»	2,0319	- 1
»	2,0318	- 2
»	2,0316	- 2
»	2,0314	- 2
»	2,0312	- 3
»	2,0309	- 2
»	2,0307	- 2
»	2,0305	

IMMERSION D'UNE LAME DE ZINC DANS UNE DISSOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE AMMONIACAL.

Dépôt très adhérent de couleur jaune rouge.

		Différences.
Poids initial de la lame de zinc.....	^{gr} 3,1267	
Après deux secondes d'immersion, poids de la lame de zinc + Cu.....	3,1269	+ 2
Après deux secondes de plus d'immersion.....	3,1267	- 2
»	3,1265	- 2
»	3,1260	- 5
»	3,1252	- 8
»	3,1244	- 8
»	3,1236	- 7
»	3,1229	- 8
»	3,1221	- 7
»	3,1214	

Si l'on examine ces Tableaux, on remarque : qu'après le premier moment de l'immersion du zinc dans la dissolution du sel de cuivre, il y a toujours une augmentation du poids de la lame, ensuite une diminution progressive jusqu'à ce qu'elle devienne constante.

Les équivalents du cuivre et du zinc étant 31,75 pour le premier et 32,25 pour le second, il devrait donc y avoir, dans tous les cas, perte de poids, s'il y avait simplement déplacement du cuivre par le zinc.

(1) La dissolution de picrate de cuivre a été obtenue en dissolvant à chaud, dans une dissolution d'acide picrique, du carbonate de cuivre hydraté.

Or si l'on tient compte : 1° de la couleur des dépôts variant du blanc jaune au rouge-cuivre en passant par les teintes jaunes intermédiaires, suivant la solution dans laquelle on opère le déplacement; 2° de l'adhérence parfaite du dépôt; 3° de l'augmentation de poids de la lame de zinc, on peut dire qu'il se forme dans les milieux neutres ou faiblement alcalins, et dans les premiers moments de l'immersion, des alliages plus ou moins riches en cuivre possédant leur composition.

Il n'y a donc pas, au moment où le zinc est mis au contact de la dissolution cuivrique, simple déplacement d'un métal par l'autre, mais combinaison immédiate des deux métaux.

On remarque de plus que le phénomène n'a lieu que si l'on s'adresse aux sels de cuivre à acides faibles dont la chaleur de neutralisation de l'acide par la base ne dépasse pas 10^{Cal}; et, sans vouloir tirer de conclusions prématurées de cette remarque, j'espère pouvoir, par de nouvelles expériences, limiter ainsi la chaleur de formation de ces alliages.

Après cette première phase de l'expérience, pendant laquelle l'alliage s'est formé, on rentre dans le cas d'un couple (zinc-cuivre) fermé sur lui-même et, par conséquent, on opère la décomposition électrolytique d'un sel de cuivre avec une perte de poids de la lame proportionnelle à la différence des équivalents.

Si l'on n'a pas la précaution de rendre les dissolutions neutres, l'augmentation de poids de la lame de zinc, dans les premiers moments de l'immersion, n'a pas lieu et l'on remarque une diminution immédiate, comme on devait s'y attendre, l'acide libre agissant directement sur le zinc.

On peut obtenir les mêmes résultats que je viens de décrire en s'adressant à une solution cuivrique rendue alcaline par de la potasse, la liqueur cupropotassique par exemple, et alors sans trop se préoccuper de l'excès d'alcali qui, dans ces circonstances, n'attaque pas le cuivre.

Et c'est dans ces cas particuliers que l'on vient d'étudier, des solutions de sels de cuivre à acides faibles ou en liqueurs alcalines, que les dépôts galvanoplastiques, dans le cuivrage direct, peuvent s'effectuer, dépôts dont l'adhérence serait due, d'après mes observations, à cette formation première de l'alliage zinc-cuivre jouant le rôle d'un véritable couple.

Il est facile de répéter, sur les dépôts jaunes obtenus sur les lames de zinc, certaines expériences particulières aux laitons. Si l'on passe rapidement sur le dépôt une baguette de verre, trempée dans de l'acide chlor-

hydrique fort, on laisse une trainée rouge de cuivre, le zinc de l'alliage s'étant dissous en plus grande quantité.

II. — DÉPLACEMENT DU CUIVRE PAR LE CADMIUM.

Une deuxième série d'expériences parallèles aux précédentes a été entreprise avec le cadmium, qui, grâce à son équivalent (56) beaucoup plus élevé que celui du cuivre (31,75), doit donner dans les pesées des différences plus appréciables que lorsque l'on s'adresse au zinc dont l'équivalent se rapproche de celui du cuivre.

Je citerai deux expériences, l'une avec l'acétate neutre de cuivre, l'autre avec la dissolution du sulfate de cuivre ammoniacal.

IMMERSION D'UNE LAME DE CADMIUM DANS UNE DISSOLUTION D'ACÉTATE NEUTRE DE CUIVRE.

Dépôt adhérent de couleur jaune pâle.

	gr	Différences.
Poids initial de la lame de cadmium.....	1,3021	
Après deux secondes d'immersion, poids de la lame de cadmium + Cu.....	1,3023	+ 2
Après deux secondes de plus d'immersion.....	1,3019	— 4
»	1,3012	— 7
»	1,3006	— 6
»	1,2998	— 8
»	1,2990	— 8
»	1,2982	— 8
»	1,2974	— 8
»	1,2967	— 7
»	1,2960	— 7
»	1,2952	— 8

IMMERSION D'UNE LAME DE CADMIUM DANS UNE DISSOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE AMMONIACAL.

Dépôt adhérent de couleur jaune rougeâtre.

	gr	Différences.
Poids initial de la lame de cadmium.....	1,2632	
Après deux secondes d'immersion, poids de la lame de cadmium + Cu.....	1,2635	+ 3
Après deux secondes de plus d'immersion.....	1,2630	— 5
»	1,2621	— 9
»	1,2613	— 8
»	1,2604	— 9
»	1,2586	— 8
»	1,2578	— 8
»	1,2569	— 8

En examinant ces Tableaux, on remarque que la marche du phénomène est la même quand on opère le déplacement du cuivre dans des dissolutions à l'aide du zinc ou du cadmium.

Avec le dernier métal l'augmentation de poids est d'autant plus sensible et digne de remarque que les poids des deux métaux, se déplaçant proportionnellement à leurs équivalents, sont plus différents.

