

gure 551 représente l'appareil dont on se sert pour décomposer l'eau par la pile, et recueillir l'oxygène et l'hydrogène qui se dégagent. Il se compose d'un vase conique de verre, mastiqué dans un pied de bois. Du fond de ce vase s'élèvent deux fils de platine, *h* et *n*, en communication avec deux tubulures à vis de pression, fixées sur les côtés de l'appareil et destinées à recevoir les électrodes de la pile. Après avoir rempli le vase d'eau légèrement acidulée, on pose sur les fils de platine deux petites cloches pleines d'eau; puis on établit le courant. Aussitôt l'eau est décomposée en oxygène et en hydrogène qui se dégagent en bulles dans les cloches. On vérifie alors que la cloche positive se remplit d'oxygène et la cloche négative, d'hydrogène; de plus, le volume de ce dernier gaz est double du premier. Cette expérience donne donc à la fois l'analyse qualitative et l'analyse quantitative de l'eau.

Les substances qui, comme l'eau, sont décomposées par le courant, et dont les éléments sont complètement séparés, ont reçu de M. Faraday le nom d'*électrolytes*; et il a appelé *électrolyse*, ou *électrolyse*, le fait même de la décomposition par le courant.

696. **Voltamètre.** — L'appareil employé ci-dessus pour la décomposition de l'eau (fig. 551) a reçu de M. Faraday le nom de *voltamètre*, parce qu'il l'a appliqué à la mesure de l'intensité des courants puissants, de même que le galvanomètre sert à mesurer celle des courants faibles. L'emploi du voltamètre est fondé sur ce principe découvert par M. Faraday, que, dans les décompositions électro-chimiques, la quantité, en poids, des éléments séparés est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe dans le courant. Par conséquent, dans l'expérience ci-dessus, le poids des gaz recueillis dans un temps donné peut servir à mesurer l'intensité chimique du courant. En effet, se basant sur ce principe, que les courants décomposent, en temps égaux, des poids d'eau proportionnels à leur intensité, on a pris pour unité d'intensité, celle du courant qui dégage par minute un gramme d'hydrogène.

Toutefois il importe d'observer que la quantité de gaz qui se produit par la décomposition de l'eau ne dépend pas seulement de l'intensité du courant, mais encore du degré d'acidité de l'eau, de la nature, de la grandeur et de la distance des fils ou des lames qui plongent dans le liquide pour lui transmettre le courant. On doit donc avoir soin d'employer toujours le même appareil, ou des appareils identiques, sinon les résultats ne sont pas comparables.

Le voltamètre qu'on vient de décrire est un *voltamètre chimique*; on a aussi imaginé des *voltamètres calorifiques*, destinés à mesurer l'intensité des courants d'après la quantité de chaleur qu'ils dégagent dans les circuits solides ou liquides qu'ils parcourent.

Mais tous ces voltamètres, tant chimiques que calorifiques, sont loin d'être des instruments de précision. Les meilleurs instruments pour comparer l'intensité des courants sont ceux qui seront décrits bientôt sous les noms de *galvanomètre* et de *boussole des sinus*.

697. **Loi des décompositions chimiques par la pile.** — M. Faraday a, le premier, fait connaître cette loi remarquable des décompositions par la pile : *Lorsqu'un même courant agit successivement sur une suite de dissolutions, les poids des éléments séparés sont dans le même rapport que leurs équivalents chimiques.*

Les expériences qui ont conduit à cette loi étaient faites au moyen de voltamètres réunis entre eux par des fils de platine et traversés par le même courant. On a trouvé ainsi, avec des dissolutions salines de différents métaux, que les quantités de métal déposées sur les fils négatifs, dans les voltamètres, étaient respectivement proportionnelles aux équivalents de ces métaux.

698. **Décomposition des oxydes métalliques et des acides.** — Les courants exercent sur les oxydes métalliques la même action

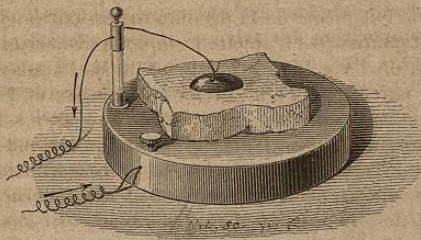


Fig. 552.

que sur l'eau. Ils les réduisent tous, l'oxygène se rendant au pôle positif et le métal au pôle négatif. C'est Davy qui, le premier, en 1807, décomposa la potasse en soumettant un morceau humide à un courant de 250 couples. Au pôle positif se rendit l'oxygène, et au pôle négatif un métal nouveau, qui était le potassium. Il obtint de la même manière le sodium; mais ces métaux, à cause de leur grande affinité pour l'oxygène, brûlant à l'air à mesure qu'ils deviennent libres, il est préférable d'opérer comme Seebeck l'a fait depuis.

Dans un fragment de potasse on pratique une cavité qu'on remplit de mercure; puis, à l'aide d'une plaque métallique sur laquelle on la pose, on fait communiquer la potasse avec le pôle positif d'une forte pile (fig. 552), et le mercure avec le pôle négatif. Le potassium, se portant alors sur le mercure, s'amalgame avec lui sans brûler. En distillant ensuite cet amalgame dans l'huile de

naphte, on a pour résidu le potassium. On opère de la même manière avec la soude.

Les oxacides sont décomposés de même que les oxydes, et toujours l'oxygène se porte au pôle positif et le radical au pôle négatif. Les hydracides sont aussi décomposés, mais leur radical se porte au pôle positif et l'hydrogène au pôle négatif.

En général, les composés binaires se comportent d'une manière analogue sous l'influence de la pile, l'un des éléments se rendant au pôle positif et l'autre au pôle négatif. Dans les décompositions ainsi opérées par la pile, les corps simples qui se portent vers le pôle positif ont reçu le nom de corps *électro-négatifs*, parce qu'on les regarde comme chargés naturellement d'électricité négative, et ceux qui se portent au pôle négatif ont été appelés *électro-positifs*. L'oxygène, dans toutes ses combinaisons, est constamment électro-négatif, le potassium électro-positif. Les autres corps simples sont tantôt électro-positifs, tantôt électro-négatifs, suivant le corps avec lequel ils sont combinés. Le soufre, par exemple, qui est électro-positif avec l'oxygène, est électro-négatif avec l'hydrogène.

699. **Décomposition des sels.** — Les sels ternaires à l'état de dissolution sont tous décomposés par la pile, et présentent alors des effets qui varient avec les affinités chimiques et avec l'énergie

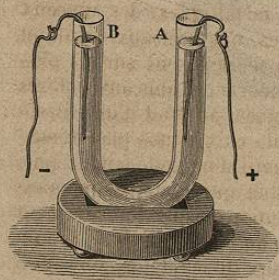


Fig. 553.

des courants. Avec les métaux des quatre dernières sections, il y a décomposition non-seulement du sel, mais de l'oxyde, l'acide se portant avec l'oxygène de l'oxyde au pôle positif, et le métal seul au pôle négatif. Avec les métaux alcalins et les métaux terreux, la décomposition paraît suivre une autre loi, car l'acide se rendant encore au pôle positif, on retrouve au pôle négatif l'oxyde non réduit. On a longtemps expliqué ce dépôt d'oxyde au pôle négatif par la

grande affinité du métal pour l'oxygène, affinité en vertu de laquelle la stabilité de l'oxyde est telle, qu'il est irréductible par le courant. Aujourd'hui on ramène généralement la décomposition des sels alcalins et des sels terreux à la même loi que celle des sels des autres sections, en admettant que l'oxyde est encore décomposé, son oxygène se portant avec l'acide au pôle positif, et le métal seul au pôle négatif; mais que là, en vertu de sa grande affinité pour l'oxygène, le métal décompose l'eau en s'emparant de son oxygène et reproduisant ainsi l'oxyde qui se dépose.

En effet, lorsque le courant est un peu intense, on remarque qu'il y a dégagement d'oxygène au pôle positif, et d'hydrogène au pôle négatif; ce qu'on pourrait toutefois expliquer en disant qu'il y a non-seulement décomposition du sel, mais de l'eau qui le tient en dissolution.

Dans les cours, on démontre la décomposition des sels par la pile avec un tube de verre recourbé (fig. 553), dans lequel on verse une dissolution de sulfate de potasse ou de soude, colorée en bleu avec du sirop de violette. Ayant plongé, dans les branches du tube, deux lames de platine, on met celles-ci en communication avec les électrodes de la pile. Au bout de quelques minutes, si l'on fait usage de trois ou quatre couples de Bunsen, on remarque que la branche positive A se colore en rouge, et la branche négative B en vert; ce qui montre que l'acide du sel s'est porté au pôle positif, et la base au pôle négatif; car on sait que le sirop de violette a la propriété de rougir par l'action des acides, et de verdier par celle des bases.

La décomposition des sels par la pile a reçu d'importantes applications dans la galvanoplastie, la dorure, l'argenture, opérations qui sont décrites ci-après (704).

* 700. **Anneaux de Nobili.** — En décomposant les sels par la pile, Nobili a obtenu, sur des plaques métalliques, des anneaux colorés de teintes extrêmement brillantes. Ces anneaux résultant de couches métalliques très-minces qui se déposent sur les plaques, leur coloration s'explique par la théorie des anneaux colorés de Newton (562). Pour les obtenir, on place, au fond d'une dissolution d'acétate de plomb ou de sulfate de cuivre, une plaque métallique communiquant avec le pôle négatif d'une pile faible; puis on ferme le courant avec un fil de platine qui communique avec le pôle positif, et plonge dans la dissolution perpendiculairement à la plaque, de manière à en approcher de très-près. Il se dépose alors, en regard de la pointe, des anneaux doués d'une coloration très-vive qui varie avec le sel en dissolution et avec la nature des plaques.

* 701. **Arbre de Saturne.** — Quand on plonge dans une dissolution saline un métal plus oxydable que celui du sel, le métal de ce dernier est précipité par celui qu'on a immergé, et se dépose sur lui lentement, tandis que le métal immergé se substitue, équivalent pour équivalent, au métal du sel. Cette précipitation d'un métal par un autre est attribuée en partie aux affinités, en partie à l'action électro-chimique d'un courant qui serait dû au contact du métal précipité et du métal précipitant, ou plutôt à l'action de l'acide contenu dans la dissolution, car on a reconnu qu'il est né-

cessaire que cette dernière soit légèrement acide. L'excès d'acide libre agit alors sur le métal précipitant et détermine le courant qui décompose le sel.

Un effet remarquable de la précipitation d'un métal par un autre est l'*arbre de Saturne*. On nomme ainsi une suite de ramifications brillantes qu'on obtient par le zinc dans les dissolutions d'acétate de plomb. Pour cela, on remplit un bocal de verre d'une dissolution bien pure de ce sel, puis on ferme le vase avec un bouchon de liège, auquel est fixé un morceau de zinc en contact avec des fils de laiton qui plongent, en divergeant, dans la dissolution. Le bocal étant hermétiquement clos, on l'abandonne à lui-même. Au bout de quelques jours, de brillantes paillettes de plomb cristallisé se déposent sur les fils de laiton, et simulent une végétation qu'on a désignée sous le nom d'*arbre de Saturne*, du nom que les alchimistes donnaient au plomb. On a de même donné le nom d'*arbre de Diane* au dépôt métallique produit par le mercure dans le nitrate d'argent.

* 702. **Transports opérés par les courants.** — Dans les décompositions chimiques opérées par la pile, il n'y a pas seulement séparation des éléments,

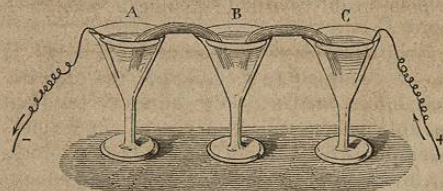


Fig. 534.

mais transport des uns au pôle positif, et des autres au pôle négatif. Ce phénomène a été démontré par Davy à l'aide de nombreuses expériences; nous citerons les deux suivantes :

1° Ayant versé une dissolution de sulfate de soude dans deux capsules réunies par une mèche d'amiant humectée de la même dissolution, on plonge l'électrode positive dans une des capsules et l'électrode négative dans l'autre. Le sel est alors décomposé, et, au bout de quelques heures, tout l'acide sulfurique se trouve dans la première capsule, et la soude dans la seconde.

2° Trois verres A, B, C (fig. 554), contenant, le premier une dissolution de sulfate de soude, le second du sirop de violette étendu, et le troisième de l'eau pure, on les fait communiquer entre eux par des mèches d'amiant humectées, puis on fait passer le courant de C vers A, par exemple. Le sulfate du verre A est alors décomposé, et bientôt la soude reste dans ce verre, qui est négatif, tandis que tout l'acide est transporté dans le verre C, qui est positif. Si, au contraire, le courant va de A vers C, c'est la soude qui se rend en C, tandis que tout l'acide reste dans le verre A;

mais, dans les deux cas, on observe ce phénomène remarquable, que la teinture de violette du verre B n'est ni rougie ni verdie par le passage de l'acide ou de la base dans sa masse, phénomène dont on va voir l'explication.

* 703. **Hypothèse de Grotthuss sur les décompositions électro-chimiques.** — Grotthuss a donné des décompositions électro-chimiques opérées par la pile la théorie suivante. Adoptant d'abord l'hypothèse que, dans tout composé binaire, ou se comportant comme tel, un des éléments est électro-positif, et l'autre électro-négatif (698), ce savant admet que sous l'influence des électricités contraires des électrodes de la pile, il se produit, dans le liquide où elles plongent, une suite de décompositions et de recompositions successives d'un pôle à l'autre, en sorte qu'il n'y a que les éléments des molécules extrêmes qui, ne se recomposant pas, restent libres et se portent aux pôles. L'eau, par exemple, étant formée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène, et le premier gaz étant électro-négatif, le second électro-positif, lorsque le liquide est traversé par un courant suffisamment énergique, la molécule a, en contact avec le pôle positif, s'oriente comme le montre la



Fig. 555.

figure 555, c'est-à-dire que l'oxygène se trouve attiré et l'hydrogène repoussé. L'oxygène de cette molécule se rendant alors sur l'électrode positive, l'hydrogène mis en liberté s'unit immédiatement à l'oxygène de la molécule b, puis l'hydrogène de celle-ci à l'oxygène de la molécule c, et ainsi de suite, jusqu'au pôle négatif, où les derniers atomes d'hydrogène sont mis en liberté et se rendent au pôle. La même théorie s'applique aux oxydes métalliques, aux acides et aux sels, et explique comment, dans l'expérience citée dans le paragraphe précédent, le sirop de violette du vase B n'a été ni rougi ni verdi.

GALVANOPLASTIE, DORURE ET ARGENTURE.

704. **Galvanoplastie.** — La décomposition des sels par la pile a reçu une importante application dans la *galvanoplastie*. On nomme ainsi l'art de modeler les métaux en les précipitant de leurs dissolutions salines par l'action lente d'un courant électrique. Jusqu'ici on a admis que la galvanoplastie avait été découverte simultanément, en 1838, par M. Jacobi, en Russie, et par M. Spencer,

en Angleterre; mais il paraît que le véritable inventeur est M. Jacobi (voir le *Cosmos* du 9 mars 1860, page 261).

Lorsqu'on veut reproduire une médaille ou tout autre objet par la galvanoplastie, il faut d'abord s'en procurer une empreinte en creux, sur laquelle puisse se déposer la couche métallique qui doit reproduire en relief la médaille. Si celle-ci est de métal, le procédé le plus simple pour former le moule est de faire usage de l'alliage fusible de d'Arcet, composé de 5 parties de plomb, 8 de bismuth et 3 d'étain. On verse cet alliage fondu dans une soucoupe peu profonde, et au moment où il va commencer à se solidifier, on laisse tomber la médaille à plat, d'une petite hauteur, en ayant

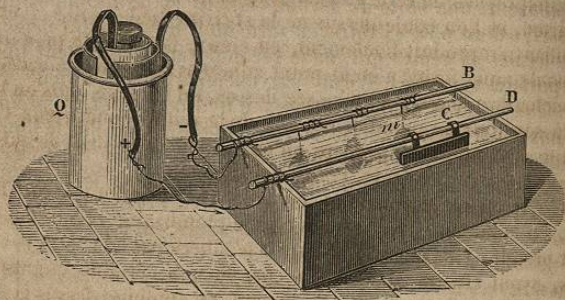


Fig. 556.

soin de lui conserver ensuite une complète immobilité. Quand l'alliage est refroidi, il suffit de lui donner un léger choc pour que la médaille s'en détache. On entoure alors le moule d'un fil de cuivre destiné à le mettre en communication avec le pôle négatif de la pile, puis on recouvre son contour et sa face postérieure d'une faible couche de cire fondue, afin que le dépôt métallique ne se précipite que sur l'empreinte même.

Pour reproduire en cuivre une médaille, on prend une cuve remplie d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre, et ayant posé dessus deux baguettes de laiton B et D (fig. 556), communiquant, l'une au pôle négatif, et l'autre au pôle positif d'un couple Bunsen, on suspend à la première le moule *m*, qu'on a préparé, et à l'autre une plaque de cuivre rouge C. Le courant se trouvant ainsi fermé, le sulfate de cuivre est décomposé; son acide et l'oxygène de l'oxyde se rendent au pôle positif, tandis que le cuivre seul se rend au pôle négatif, en se déposant lentement sur le moule suspendu à la baguette B; on peut même ainsi suspendre plusieurs moules à la fois. Au bout de quarante-huit heures, le moule est recouvert d'une cou-

che de cuivre solide et résistante, mais non adhérente. Cependant, pour empêcher complètement l'adhérence, on doit, avant l'opération, brosser le moule avec une brosse fine, passée très-légèrement sur un corps gras, ou le flamber rapidement sur une flamme résineuse pour qu'il s'y fasse un dépôt de matière étrangère.

Si la médaille à reproduire est de plâtre, on ne peut en faire le moule avec l'alliage de d'Arcet. Alors on la plonge dans un bain de stéarine fondue à 70 degrés; retirant aussitôt la médaille, elle se dessèche presque instantanément, ce qui provient de ce que la stéarine pénètre dans les pores du plâtre. Ce dernier une fois refroidi, on l'enduit de plombagine en le frottant avec une brosse douce imprégnée de cette substance, puis on l'entoure d'une bande de carton, et l'on coule dessus de la stéarine tiède; celle-ci, en se solidifiant, reproduit fidèlement, en creux, la médaille primitive. Le moule ainsi formé n'étant point adhérent au plâtre, à cause de la couche de plombagine déposée dessus, on l'enlève, puis on l'enduit à son tour de plombagine, afin de le rendre conducteur. C'est ensuite ce moule ainsi préparé qu'on suspend, par un fil de cuivre, au pôle négatif de la pile, comme ci-dessus.

On fait aussi de très-bons moules avec la gutta-percha. Pour cela, on commence par recouvrir de plombagine l'objet dont on veut prendre l'empreinte, afin qu'il n'adhère pas à la gutta-percha. Puis, ayant chauffé dans l'eau chaude une certaine quantité de cette substance jusqu'à ramollissement, on applique dessus la pièce à reproduire, en ayant soin de la soumettre à une pression un peu forte. Laisant ensuite refroidir, on détache la gutta-percha, qui est peu adhérente, et l'on a alors, sur cette substance, une empreinte en creux, très-fidèle, de l'objet. Il reste à enduire cette empreinte de plombagine pour la rendre conductrice, comme on l'a fait ci-dessus pour la stéarine. Si l'on suspend ensuite au pôle négatif de la pile, dans une dissolution concentrée de sulfate de cuivre, l'empreinte ainsi préparée, on a, au bout de quarante-huit heures, une reproduction en cuivre de l'objet.

La plaque de cuivre rouge C, placée au pôle positif, n'a pas seulement pour but de fermer le courant, elle sert aussi à entretenir la dissolution dans un état de concentration constant; en effet, l'acide et l'oxygène qui se rendent au pôle positif se combinent avec le cuivre de la plaque, et reproduisent constamment une quantité de sulfate de cuivre égale à celle qui a été décomposée par le courant.

Pour la galvanoplastie, on préfère, en général, la pile de Daniell (680), à cause de l'uniformité de son effet; mais on opère aussi très-bien avec un seul couple de Bunsen, surtout avec l'ancien

modèle, qui est plus faible; seulement on doit aciduler fort peu l'eau dans laquelle plonge le zinc.

705. **Dorure galvanique.** — Avant de connaître la décomposition des sels par la pile, on dorait au moyen du mercure. Pour cela, on prenait un amalgame d'or qu'on appliquait sur les pièces à dorer. En portant ensuite les objets ainsi recouverts dans un four, pour en élever la température, le mercure se volatilisait, et l'or seul restait sous la forme d'une couche très-mince sur les objets dorés. Le même procédé était appliqué à l'argenterie; mais à ce procédé, qui est coûteux et insalubre, on substitue généralement aujourd'hui la dorure et l'argenterie galvaniques. La dorure par la pile ne diffère de la galvanoplastie qu'en ce que la couche métallique qu'on fait déposer sur les objets à dorer est beaucoup plus mince et plus adhérente. Brugnatelli, élève de Volta, paraît être le premier, en 1803, qui ait observé qu'on pouvait dorer avec une pile et une dissolution alcaline d'or; mais c'est M. de La Rive qui, le premier, appliqua réellement la pile à la dorure. Les procédés de dorure et d'argenterie furent ensuite perfectionnés par MM. Elkington, Ruolz et autres physiciens.

Les pièces à dorer doivent subir trois préparations, qui sont le *recuit*, le *dérochage* et le *décapage*.

Le *recuit* consiste à chauffer les pièces pour détruire les matières grasses dont elles ont pu être imprégnées dans les travaux auxquels elles ont été soumises antérieurement.

Les pièces à dorer étant ordinairement de cuivre, leur surface, pendant le *recuit*, s'est recouverte d'une couche de protoxyde et de bioxyde de cuivre que le *dérochage* a pour but d'enlever. Pour cela, on plonge les pièces encore chaudes dans un bain d'acide azotique très-étendu d'eau, où on les laisse assez longtemps pour que l'oxyde se détache. On les frotte alors avec une brosse dure, on les lave à l'eau distillée, et on les fait sécher dans de la sciure de bois légèrement chauffée.

Les pièces sont encore irisées; pour enlever toutes les taches, il reste le *décapage*, opération qui consiste à plonger rapidement les pièces dans un bain d'acide azotique ordinaire, puis dans un mélange du même acide, de sel marin et de suie, et enfin à les laver dans l'eau pure.

Les pièces une fois préparées, on les suspend à l'électrode négative d'une pile formée de trois ou quatre couples de Daniell ou de Bunsen, et on les plonge dans un bain d'or, en les disposant comme pour la galvanoplastie (fig. 556). Elles restent dans le bain plus ou moins longtemps, suivant l'épaisseur qu'on veut donner au dépôt.

On a beaucoup varié la composition des bains. Celui qui est le

plus en usage se compose de 1 gramme de chlorure d'or et de 10 grammes de cyanure de potassium dissous dans 200 grammes d'eau. Pour entretenir le bain à un degré de concentration constant, on suspend à l'électrode positive une lame d'or qui se dissout à mesure que le bain laisse déposer son or sur les pièces en communication avec le pôle négatif.

Le procédé qui vient d'être décrit s'applique très-bien pour dorer non-seulement le cuivre, mais l'argent, le bronze, le laiton, le maillechort. Quant aux autres métaux, comme le fer, l'acier, le zinc, l'étain, le plomb, ils se dorant mal. Pour obtenir une bonne dorure, on est obligé de les recouvrir d'abord d'une couche de cuivre, au moyen de la pile et d'un bain de sulfate de cuivre; c'est ensuite le cuivre qui les recouvre qu'on dore comme il a été dit ci-dessus.

706. **Argenture.** — Tout ce qu'on vient de dire sur la dorure galvanique s'applique exactement à l'argenture; il n'y a de différence que dans la composition du bain, qui est formé de 1 gramme de cyanure d'argent et de 10 grammes de cyanure de potassium dissous dans 250 grammes d'eau. A l'électrode positive est suspendue une plaque d'argent qui empêche le bain de s'appauvrir, et à l'électrode négative sont les pièces à argenter, bien décapées.

CHAPITRE III.

ÉLECTRO-MAGNÉTISME, GALVANOMÉTRIE.

707. **Expérience d'Ørsted.** — Ørsted, professeur de physique à Copenhague, fit, en 1819, une découverte qui liait intimement désormais le magnétisme et l'électricité, et qui fut bientôt, entre les mains d'Ampère et de M. Faraday, la source d'une branche nouvelle de la physique. Le fait découvert par Ørsted est l'action directrice qu'un courant fixe exerce, à distance, sur une aiguille aimantée mobile. Bientôt après on a reconnu que, réciproquement, un aimant fixe a une action directrice sur un courant mobile, et l'on a donné le nom d'*électro-magnétisme* à la partie de la physique qui traite des actions mutuelles qui s'exercent entre les aimants et les courants. Pour faire l'expérience d'Ørsted, on tend horizontalement, dans la direction du méridien magnétique, un fil de cuivre, au-dessus d'une aiguille aimantée mobile, comme le représente la figure 557. Tant que le fil n'est point traversé par un courant, l'aiguille lui demeure parallèle; mais aussitôt que les extrémités