

Mais on n'avait sur ces sujets que des idées confuses, à cause de l'absence de notions justes sur les rapports qui lient les deux genres de force.

Grotthus avait le premier bien compris, dans son travail sur l'influence de l'électricité galvanique sur les végétations métalliques, le rôle de cette électricité dans ces phénomènes; il avait remarqué, en effet, que quand la végétation métallique a commencé, le métal en dissolution ne peut continuer à se déposer sur les extrémités de la végétation qu'autant que celle-ci communique par l'un de ses points avec le métal qui sert de précipitant, ce qui forme un véritable couple voltaïque. Il avait également observé que deux métaux, incapables d'opérer séparément la précipitation d'un métal tenu en dissolution, peuvent l'opérer quand ils sont mis en contact de manière à constituer un couple voltaïque. Voici une jolie expérience de Grotthus, à l'appui de ses conclusions: Après avoir rempli jusqu'à la moitié de sa hauteur un tube de 16 centimètres de hauteur et de 7 à 8 millimètres de diamètre, d'une solution concentrée de nitrate de cuivre, il fit couler au-dessus légèrement une dissolution un peu alcoolique, et par conséquent peu dense, de nitrate d'argent pur et parfaitement neutre, de façon que les deux liquides fussent parfaitement en contact sans cependant se mélanger. Un petit cylindre de cuivre fut plongé dans le nitrate d'argent sans être en contact avec celui de cuivre qu'il ne précipite pas; il ne tarda pas à précipiter l'argent, sous forme de guirlandes très-fines, en chaînes argentines finissant par s'approcher peu à peu de la dissolution bleue de cuivre, et, quand elles l'eurent atteinte, elles se couvrirent bientôt de particules de cuivre dont la couleur était parfaitement distincte et ne permettait point de les confondre avec celle de l'argent. En remplaçant le cylindre de cuivre par un cylindre de zinc, la précipitation du cuivre, aux extrémités des rameaux de l'argent, est beaucoup plus prompte; il est vrai que le zinc précipiterait le cuivre du nitrate de cuivre, s'il y plongeait directement.

Bucholz avait montré le premier que les métaux peuvent former avec leurs propres dissolutions et l'eau, soit pure, soit

CHAPITRE II.

APPLICATIONS CHIMIQUES.

§ I. Considérations générales sur les forces électro-chimiques et leurs applications.

Nous avons exposé, dans le chapitre troisième de la cinquième partie de ce traité, les rapports intimes qui existent entre les forces électriques et les forces chimiques; nous avons insisté, en particulier, dans la théorie du couple voltaïque, sur la manière dont l'exercice de l'affinité peut être facilité par des dispositions qui permettent la circulation de l'électricité dont elle est toujours accompagnée. Nous avons également étudié en détail, dans le chapitre troisième de la quatrième partie, la puissance décomposante de l'électricité dynamique et la manière de l'opposer à la force de l'affinité. Il est facile de concevoir, après ce double examen, l'importance du rôle que peut jouer l'emploi judicieux de l'électricité dans les arts chimiques qui tous sont fondés sur l'effet et la lutte des affinités. Déjà, bien longtemps avant qu'on eût découvert la liaison qui existe entre les actions électriques et les actions chimiques, on faisait concourir, sans s'en douter, dans plusieurs des arts chimiques, l'électricité elle-même à la production de certains effets, comme, par exemple, dans l'étamage des épingles. On avait bien soupçonné, peu après la découverte des actions voltaïques, que l'électricité jouait un rôle dans certains phénomènes attribués jusqu'alors exclusivement à l'affinité chimique, tels que la précipitation des métaux de leur dissolution, par l'immersion d'un autre métal dans la dissolution; par exemple, par l'immersion dans une dissolution de sulfate de cuivre, d'une lame de fer qui se recouvre promptement de cuivre métallique.

acide ou salée, des circuits électriques dont l'action précipite le métal; ainsi, par exemple, en mettant dans une éprouvette une dissolution métallique de cuivre aussi neutre que possible, telle que du sulfate de cuivre, et versant dessus avec précaution de l'eau pure ou de l'eau acidulée, de manière que les liqueurs restent séparées, si l'on vient à plonger lentement dans l'éprouvette une lame de cuivre, quelques heures après le bout de la lame qui est en contact avec la dissolution métallique se recouvre d'un précipité de cuivre. L'effet électro-chimique provient de la réaction chimique de l'eau sur la partie du métal qui y plonge, réaction qui donne naissance à un courant, à la production duquel contribue aussi la réaction chimique des deux liquides l'un sur l'autre. Mais ce genre d'action est moins général que Bucholz ne l'avait cru; car il y a des métaux, tels que le zinc, le fer et l'étain, qui, avec une dissolution de leurs sulfates respectifs et l'eau, donnent des effets électriques contraires, les dissolutions attaquant plus fortement le métal que l'eau ne les attaque, de sorte que le métal se dépose sur le bout qui plonge dans l'eau. Ainsi lorsqu'on emploie une dissolution concentrée de proto-chlorure d'étain mise au fond de l'éprouvette, et que le liquide supérieur est de l'eau ou une dissolution très-étendue de proto-chlorure, la lame d'étain, plongeant à la fois sous les deux couches liquides, le dépôt métallique s'opère, sous la forme d'aiguilles rayonnantes, sur la partie supérieure de la lame; ce dépôt commence à la surface de séparation des deux couches liquides, et, au bout de plusieurs jours, on a un dépôt métallique abondant. On peut même avec le cuivre avoir un effet semblable et, par conséquent, contraire à celui qu'on obtient ordinairement; il suffit, pour cela, de plonger une lame de cuivre dans une éprouvette, dont le liquide inférieur est du proto-chlorure acide de cuivre et le liquide supérieur de l'eau ordinaire, qui attaque moins le cuivre que le proto-chlorure acide. M. Becquerel a fait souvent usage, pour obtenir soit des métaux revivifiés, soit des composés métalliques (oxydes et sels de différente nature), d'appareils fondés sur le principe des expériences de Bucholz.

Le travail le plus complet qui ait été fait sur la réduction

des métaux par voie humide est, sans contredit, celui de Fischer, de Breslaw. Quoique ce chimiste n'ait vu, dans ces phénomènes, que de simples effets de l'affinité chimique, et ait trop négligé l'influence sur leur production des forces électriques mises en jeu, le nombre excessivement considérable de faits bien observés qu'il a décrits donne un grand prix à ses recherches qui, étudiées de près, peuvent contribuer utilement à établir les relations existantes entre l'affinité et l'électricité. Les expériences ont été faites en donnant aux métaux réducteurs la forme de fils, de tiges ou de lames, sauf pour quelques-uns, tels que le cobalt, l'urane et le manganèse qu'on a été obligé d'employer à l'état de culots ou de globules; on opérerait, en général, dans des vases ouverts et de façon que la partie supérieure du métal réducteur pût sortir du liquide, sauf dans quelques cas où le métal réducteur était plongé en entier dans le liquide et le vase hermétiquement clos.

Les expériences ont porté sur dix-huit métaux différents; chacun a été essayé successivement comme réducteur dans les dissolutions de divers sels formés par les autres, et elles ont conduit à les grouper en quatre classes ou séries, savoir: 1° métaux réductibles; 2° métaux réducteurs; 3° métaux qui ne peuvent pas être réduits (métaux non réductibles); 4° métaux qui ne peuvent pas réduire (métaux non réducteurs).

Si l'on classe les métaux réductibles d'après la force et la facilité avec laquelle ils sont réduits, on trouve l'ordre suivant: or, argent, osmium, palladium, iridium, platine, rhodium, mercure, tellure, cuivre, antimoine, bismuth, arsenic, plomb, étain, nickel, cadmium et fer. Cet ordre est un peu différent, si on les groupe en suivant un ordre relatif au nombre des métaux par lesquels chacun d'eux est réduit, de telle sorte que le métal réduit par le plus grand nombre d'autres métaux soit à la tête, et le métal réduit par le moins grand nombre à la fin de la série. Ainsi, dans cette seconde série, l'argent doit être placé après les métaux du platine, tandis qu'il est placé avant dans la première; il en est de même pour le cuivre, par rapport à l'antimoine, au bismuth et à l'arsenic.

Les métaux réducteurs, classés d'après le nombre des mé-

taux qu'ils réduisent, se trouvent occuper l'ordre suivant : zinc, cadmium, fer, étain, plomb, cobalt, bismuth, cuivre, manganèse, arsenic, antimoine, nickel, urane, mercure, tellure, argent, palladium; le plomb et l'étain doivent occuper la même place, car ils réduisent le même nombre de métaux et se réduisent l'un l'autre.

Les métaux irréductibles sont ceux qui forment les acides, sauf l'arsenic, ainsi que l'urane, le cobalt, le manganèse et le zinc. Les métaux non réducteurs sont également ceux qui forment les acides, sauf aussi l'arsenic, ainsi que l'or, le platine, l'osmium, l'iridium et le rhodium. Enfin les seuls métaux qui soient réductibles par des substances non métalliques, sont l'or, l'argent, l'osmium, le platine, le palladium, le tellure, le mercure et le cuivre. Parmi les substances non métalliques, le phosphore est celle qui réduit le plus grand nombre de métaux.

Fischer, comme nous l'avons dit, attribue le plus grand nombre des faits du genre de ceux dont nous venons de parler à la simple affinité chimique, sans l'intervention des forces électriques; il cite à l'appui de son opinion plusieurs observations remarquables; toutefois, il nous paraît évident que, si l'affinité chimique est la cause première de la précipitation d'un métal sur un autre, le courant électrique qui accompagne cette précipitation tend à son tour à l'augmenter, et par conséquent concourt à sa production. Il est évident que, dans les cas où le corps qui détermine la précipitation n'est pas conducteur, tel que le phosphore, l'effet n'est dû qu'à la simple action de l'affinité; mais aussi, dans ce cas, il est beaucoup plus limité. Remarquons, du reste, que tous les phénomènes dont il s'agit sont une conséquence naturelle de la manière dont nous avons envisagé la production de l'électricité voltaïque et de la théorie que nous avons donnée de ce qui se passe dans un couple. Seulement ici il faut que la substance positive soit capable de décomposer par elle-même la solution métallique dans laquelle elle est plongée, tandis que, dans un couple, son action est facilitée par son contact avec la substance négative; mais, une fois que la décomposition a com-

mencé, le dépôt d'une portion, quelque petite qu'elle soit, du métal revivifié, suffit pour produire ce couple et accélérer la décomposition. Remarquons encore qu'il arrive souvent qu'il y a couple sans qu'on s'en doute. Ainsi, quand on plonge un morceau de fer ordinaire dans une dissolution de sulfate de cuivre, l'hétérogénéité de la surface du fer constitue des couples, et le dépôt du cuivre a lieu sur les portions de cette surface où se trouvent des molécules hétérogènes. Si l'on se servait de fer parfaitement pur, cette hétérogénéité n'existant plus, il n'y aurait plus de couple et le sulfate ne serait plus décomposé. Il se passe ici exactement ce qui a lieu pour la décomposition de l'eau acidulée avec le zinc du commerce et avec le zinc distillé.

Comme les phénomènes dont il s'agit jouent un grand rôle dans les applications électro-chimiques de l'électricité, et notamment dans la galvanoplastie, nous citerons encore quelques observations importantes de Fischer, qui nous serviront plus loin.

Parmi les circonstances générales qui influent sur la facilité de la réduction, Fischer cite, outre l'affinité du métal réducteur pour l'oxygène de l'oxyde de la dissolution et celle de l'oxyde formé pour l'acide de la dissolution, l'affinité réciproque du métal réducteur et du métal réduit; cette affinité, suivant qu'elle est forte ou faible, qu'elle produit un alliage ou une simple union mécanique entre les deux métaux, peut favoriser la réduction ou lui être nuisible. La nature de la surface du métal réducteur, sa densité et sa consistance influent encore sur la réduction; une surface couverte d'aspérités la favorise; le cobalt en poudre, tel qu'on l'obtient par l'action de l'hydrogène sur son oxyde, réduit les sels sur lesquels il est sans action à l'état de culot, c'est-à-dire après avoir été fondu. La forme que prend le métal réduit exerce une grande influence en ce sens que, si celui-ci, au lieu de former une végétation cristalline, comme l'argent, le plomb, ou de se précipiter à l'état de poudre, comme le bismuth, se dépose à l'état d'une couche qui recouvre le métal réducteur, il en résulte que ce dernier, n'ayant plus de point de contact avec le

liquide, cesse d'opérer la réduction. Le degré d'impureté plus ou moins grand de la dissolution peut, suivant la nature des substances étrangères qui s'y trouvent, provoquer la réduction qui n'aurait pas eu lieu sans leur présence, ou l'empêcher quand elle aurait eu lieu sans elle; ainsi la présence des alcalis empêche presque toujours la réduction quand l'oxyde du métal réducteur ne peut pas être dissout par eux. Mais de toutes les circonstances, la plus importante est le degré de pureté du métal réducteur, à tel point que le fer n'est réducteur dans la plupart des cas, comme nous l'avons déjà remarqué, que parce qu'il n'est jamais pur, et qu'il contient des métaux, tels que de l'aluminium, du silicium, etc., qui forment des couples moléculaires avec lui, comme le fer et le plomb en forment avec le zinc dans le zinc du commerce; ces couples déterminent la première décomposition du sel de cuivre, et le cuivre déposé forme de nouveaux couples qui agissent à leur tour jusqu'à ce que tout le fer, étant recouvert de cuivre, la décomposition ne puisse plus avoir lieu.

Si nous suivons M. Fischer dans les expériences détaillées qu'il a faites sur la réduction des métaux réductibles en opérant sur les diverses dissolutions de ces métaux, nous trouvons un grand nombre de faits intéressants très-importants à connaître pour les applications, essentiellement en ce qui concerne l'or, le platine et l'argent. Il résulte en particulier de ces recherches que l'or est si facilement réductible, qu'il semblerait que la réduction tient plus encore à une propriété positive qu'il aurait, savoir sa tendance à reprendre l'état métallique, qu'à sa propriété négative, telle que sa moindre affinité relative pour l'oxygène. Non-seulement les autres métaux, mais le phosphore, et surtout le charbon et le silicium, réduisent l'or; le soufre le réduit aussi, mais plus lentement; l'azote et l'hydrogène le réduisent également. L'or se déposant en couche mince sur quelques métaux, tels que l'argent, il en résulte que la réduction s'arrête bientôt; avec d'autres, il se dépose en forme de poudre brune sans éclat métallique sur le métal réducteur ou sur les parois du vase; avec le cuivre, le fer, le zinc et le cadmium, l'or forme une pellicule à la sur-

face du liquide. Si, au lieu de la dissolution ordinaire du simple chlorure d'or, on emploie celle d'un double chlorure d'or et de sodium, la réduction s'opère mieux et plus promptement. Quelques acides et leurs sels réduisent encore l'or; tels sont en particulier les sels qui renferment des bases susceptibles de prendre un plus haut degré d'oxydation, par exemple, le sulfate de protoxyde de fer, mais à l'état d'hydrate et non à l'état sec.

Le platine est réduit par tous les métaux qui réduisent l'or, sauf le palladium, mais d'une manière beaucoup moins prompte et beaucoup moins parfaite; il se dépose quelquefois en couche métallique, mais le plus souvent sous forme d'une poudre noire qui paraît être un oxyde faible de platine. Parmi les corps non métalliques, il n'y a que le phosphore qui réduise le platine; il le réduit également dans la dissolution de simple chlorure et dans celle de chlorure double de platine et de sodium.

La réduction de l'argent présente un grand nombre de faits curieux; les seuls métaux qui réduisent l'argent également dans toutes les combinaisons sont le zinc et le cadmium; cependant le cuivre réduit aussi presque tous les sels d'argent, surtout dans leurs dissolutions ammoniacales, tandis que l'étain n'agit point en présence de l'ammoniaque; il en est de même du bismuth et de l'antimoine qui, du reste, ne réduisent l'argent que dans un petit nombre de ses dissolutions; le fer réduit tous les sels d'argent, sauf le nitrate, à moins qu'il n'y ait un léger excès d'acide, phénomène qui tient à la légère couche d'oxyde dont la surface du fer se recouvre dans l'acide nitrique et qui constitue sa passivité. Parmi les corps non métalliques, il n'y a que le phosphore qui réduise l'argent à la température ordinaire.

Le cuivre est, comme l'argent, réductible par le phosphore; aucune autre substance non métallique n'est capable d'opérer sa réduction. Parmi les métaux, le zinc est le seul qui réduise toutes les dissolutions de l'oxyde de cuivre dans les acides et dans l'ammoniaque. Le cadmium, le fer, le cobalt et l'étain ne réduisent que les sels simples, sauf les deux premiers, qui

réduisent encore l'hydrochlorate double de cuivre et d'ammoniaque.

Nous ne nous arrêterons pas pour le moment sur les réductions des sels de plomb et d'étain, sur lesquelles nous pourrions revenir plus loin dans le paragraphe troisième.

Si l'influence de l'électricité est sensible dans les phénomènes que nous venons de décrire, elle ne l'est pas moins dans les réductions opérées par un seul métal qui plonge par ses extrémités dans deux liquides différents, lesquels sont eux-mêmes en communication par l'intermédiaire d'une vessie qui les sépare, de manière à empêcher leur mélange. Il y a dans ces cas production d'un courant électrique sensible au galvanomètre, en même temps que décomposition des solutions, et réduction du métal dans celle qui est métallique, si du moins le second liquide est de l'eau, soit pure, soit légèrement acidulée, et le métal réducteur un métal facilement oxydable.

M. Becquerel a fait un grand usage de ce dernier mode d'opérer pour obtenir une foule de produits au moyen de petites forces électriques agissant pendant un temps plus ou moins long; ces produits sont en général à l'état cristallin. Le savant physicien emploie deux genres d'appareils. Les plus simples sont des tubes de 4 à 5 millimètres de diamètre fermés par un bout, au fond desquels on place une substance en poudre, telle qu'un peroxyde, sur laquelle on verse une solution métallique dans laquelle on plonge une lame d'un autre métal qui communique par son extrémité inférieure avec la substance du fond; c'est sur la surface de cette lame que se déposent à l'état cristallin les différents composés auxquels donne naissance la décomposition de la solution, jointe aux actions secondaires que détermine la présence des éléments à l'état naissant. Ainsi, pour obtenir du protoxyde de cuivre à l'état cristallin, on introduit dans le tube du bioxyde noir de cuivre, on verse dessus du nitrate de cuivre, qui ne tarde pas à humecter le bioxyde noir, et l'on plonge dans la solution une lame de cuivre; on ferme le tube hermétiquement, et, au bout de huit jours, quelquefois moins, on aperçoit sur la partie de la lame de cuivre, qui n'est pas en contact avec le bioxyde,

de petits cristaux octaédriques d'un rouge de rubis; ces cristaux augmentent peu à peu de dimensions, et finissent, après un temps plus ou moins long, par avoir 1 ou 2 millimètres de côté. Outre ces cristaux, il se dépose sur la lame de cuivre métallique en jolis cristaux octaèdres d'un grand éclat métallique. Si le tube a un petit diamètre et que la quantité d'oxyde employée soit assez considérable relativement à la dissolution de nitrate de cuivre, on voit celle-ci se décolorer peu à peu, devenir limpide et incolore; il se dépose alors sur la lame de cuivre des cristaux en aiguille de nitrate d'ammoniaque. La formation de l'ammoniaque montre que l'eau est décomposée dans cette expérience dont les résultats variables tiennent aux altérations successives qu'éprouvent les substances renfermées dans le tube. M. Becquerel a obtenu, par des procédés analogues, les oxydes de plomb, de fer, de manganèse, etc.

L'autre genre d'appareils un peu plus compliqué qu'emploie M. Becquerel consiste dans un tube recourbé en forme de U, rempli dans sa partie inférieure d'argile humectée avec du chlorure de sodium, par exemple; dans une des branches du tube on verse une solution de sulfate ou de nitrate de cuivre, dans l'autre une solution de chlorure de sodium, puis l'on plonge dans chacune d'elles le bout d'une lame de cuivre dont les deux autres extrémités communiquent ensemble; on bouche les deux ouvertures. Par suite de la réaction des deux solutions l'une sur l'autre et de la solution du chlorure sur le cuivre, il en résulte un double courant électrique, dont la direction est telle que le bout qui plonge dans la solution de nitrate est le pôle négatif du couple. L'action du courant est suffisante pour décomposer le nitrate de cuivre; du cuivre cristallisé se dépose sur l'extrémité négative; il se forme, en outre, du proto-chlorure de cuivre qui se combine avec le chlorure de sodium, combinaison qui cristallise peu à peu en tétraèdres sur la lame positive. M. Becquerel s'est servi également des mêmes tubes en U pour former des sulfures, soit simples, soit doubles; seulement, au lieu d'en employer un seul, on en réunit plusieurs, de manière à avoir une pile. On met dans une des branches de chaque tube une solution de nitrate