

de cuivre avec une lame de cuivre, et dans l'autre une solution de proto-sulfure de potassium avec une lame de cuivre, de plomb ou d'argent; on réunit ensuite ces tubes en forme de pile, de façon que la lame de métal de la solution de sulfure d'un tube communique avec la lame de cuivre de la solution de nitrate de cuivre de l'autre, etc.; on a soin, pour augmenter l'intensité du courant, d'humecter l'argile qui est au fond des tubes avec la solution de nitrate de cuivre. Avec un appareil composé d'une douzaine de tubes, on aperçoit, au bout de cinq ou six heures, des cristaux de cuivre sur les lames de cuivre et des cristaux octaèdres de sulfure d'argent sur la lame d'argent, si c'est une lame d'argent qu'on a plongée dans le sulfure de potassium. Il est arrivé même à M. Becquerel que son appareil ayant fonctionné pendant quinze jours sans interruption, les lames d'argent ont été transformées entièrement en sulfure d'argent sans avoir changé de forme, seulement avec une augmentation de volume. On obtient tous les mêmes effets avec un seul couple; il faut seulement plus de temps. Il est évident que, dans ces expériences, il y a production de deux courants cheminant dans le même sens: l'un dû à la réaction des deux dissolutions l'une sur l'autre; l'autre à celle du sulfure de potassium sur l'argent; il en résulte un dépôt sur la lame de cuivre négative de petits cristaux de cuivre provenant de la décomposition du nitrate, et transport du soufre sur l'argent avec lequel il se combine; lorsque la lame d'argent est recouverte des cristaux de sulfure, le soufre, toujours transporté par le courant, pénètre entre leurs interstices et atteint l'argent qui est au-dessous, et cela jusqu'à ce qu'elle soit toute transformée en sulfure.

Cette transformation constitue une véritable *cimentation*<sup>1</sup>, dont la nature nous offre de nombreux exemples; ainsi bien des corps métalliques éprouvent, sans perdre leur forme, une oxydation qui, en vertu d'actions lentes, marche de la surface

<sup>1</sup> On entend par *cimentation* l'action moléculaire en vertu de laquelle des éléments de différente nature sont introduits dans l'intérieur des corps, tandis que d'autres sont expulsés, et cela sans que le corps perde sa forme.

à l'intérieur jusqu'au centre, de proche en proche. Ce phénomène, qui ne peut avoir lieu qu'autant que des éléments sont transportés du dedans au dehors, tandis que d'autres sont transportés du dehors au dedans, est attribué, par M. Becquerel, à des forces électriques qui sont les seules capables, suivant lui, d'opérer de semblables transports, qui ont lieu de molécules à molécules. Le savant physicien français a réussi à obtenir plusieurs effets de ce genre par l'application directe et longtemps prolongée de courants voltaïques très-faibles. Ainsi, en constituant un couple avec du zinc et un cylindre de chlorure d'argent plongés dans une solution de chlorure de sodium, il a réussi à transformer graduellement tout le chlorure d'argent en argent métallique sans que la forme du cylindre ait changé. Cette cémentation électro-chimique est analogue à celle que M. Darcet avait observée à la Monnaie, où un barreau d'acier avait été abandonné, dans une armoire, à peu de distance d'un flacon renfermant une dissolution de sulfate d'argent, qui avait une fêlure par laquelle filtrait peu à peu la dissolution. Celle-ci, ayant atteint la barre d'acier, avait réagi peu à peu sur elle, et, au bout de plusieurs années, l'argent s'était tellement bien substitué au fer que l'on ne trouva plus, à la place du barreau d'acier, qu'un barreau d'argent malléable. Il est évident qu'il y avait eu formation d'une infinité de couples moléculaires, argent et fer, qui avaient déterminé l'oxydation et la dissolution du fer, en même temps que la réduction de l'argent. Ce qu'il y a de particulier dans cet ordre de phénomènes, c'est que l'effet ne se produit pas seulement à la surface, comme, par exemple, dans le cas de l'immersion d'une plaque de zinc ou de fer dans du sulfate de cuivre, mais qu'il y a pénétration inter-moléculaire et substitution d'un métal à l'autre sans altération de forme extérieure. La cémentation, en vertu de laquelle le fer se convertit en acier par la pénétration du carbone, est une de celles qui sont le plus anciennement connues et qui ont le plus fixé l'attention; on l'attribue, en général, à la pénétration successive dans le fer de l'oxyde de carbone formé dans la combustion du charbon; ce gaz, dès qu'il est en contact avec le fer à



une température élevée, abandonne une partie de son carbone pour se changer en gaz acide carbonique qui est expulsé par les mêmes interstices qui lui ont donné passage.

Quoique sans doute l'électricité joue un rôle dans les phénomènes de la cémentation, nous sommes disposés à croire qu'ils se rattachent à une cause plus générale qui comprend elle-même les effets voltaïques. Nous savons que certaines substances peuvent éprouver, sous l'influence de la chaleur ou même à la température ordinaire, un mouvement moléculaire tel qu'il en résulte un groupement différent des particules, soit un système cristallin nouveau; tels sont les cristaux de sulfate de zinc, d'arragonite, etc. Ce mouvement peut donc avoir lieu sans que le corps cesse de rester à l'état solide. Maintenant, si nous nous reportons à la manière dont nous avons conçu l'exercice de l'affinité dans la production d'un courant voltaïque<sup>1</sup>, nous pouvons admettre que les molécules d'un corps solide peuvent se polariser comme celles d'un liquide, et que, le courant s'établissant, il y a échange des éléments constituants des particules composées successives; dès lors, dans l'exemple cité plus haut de l'acier et de l'argent, les particules d'argent viennent successivement prendre la place de celles du fer sans qu'il soit nécessaire d'admettre que l'argent ait pénétré entre les pores de l'acier. Cette polarisation des particules d'un corps admet nécessairement la mobilité des particules qui doivent, comme nous l'avons vu, tourner d'abord leur pôle positif d'un côté, puis ensuite leur pôle négatif. Or, cette mobilité est pour les corps solides, comme nous venons de le dire, un fait qui ne peut être révoqué en doute, car la chimie comme la physique en fournit plusieurs preuves parmi lesquelles, outre celles tirées des phénomènes cristallins, nous pouvons citer aussi les cas de décomposition électro-chimique de corps solides, tels que des sulfures et des iodures<sup>2</sup>, pourvu qu'on ait soin de les chauffer assez pour, sans les rendre liquides, faciliter le mouvement relatif de leurs particules.

<sup>1</sup> Tome II, page 614.

<sup>2</sup> Tome II, p. 317.

Parmi les phénomènes naturels qui ont un rapport immédiat avec ceux qui viennent de nous occuper, nous citerons, avec M. Becquerel, les fortes altérations dont porte l'empreinte un minerai appelé *pacos*, qui se trouve à la partie supérieure de certains filons argentifères, qui est en masses variées de nature argilo-calcaire et quelquefois quartzeuse, ayant une couleur plus ou moins brune et renfermant de l'argent, soit à l'état de chlorure, soit à l'état métallique. Sur certains échantillons, l'argent forme des dendrites ou tubercules cristallins dont les parties offrent peu de cohésion. Quand on compare ces échantillons à ceux de chlorure d'argent dont on a opéré la décomposition, comme nous l'avons vu plus haut, on est frappé de la ressemblance qui existe entre eux sous le rapport moléculaire; on est conduit par là à admettre une origine commune dans le mode de formation du dépôt d'argent. Il a suffi, pour amener ces minerais à l'état où on les trouve, qu'il se trouvât des pyrites décomposables, de l'eau renfermant du chlorure de sodium, ou même de l'eau pure, des matières carbonacées conductrices et du chlorure ou du sulfure d'argent. Nous verrons, dans le paragraphe suivant, les essais que M. Becquerel a faits pour extraire les métaux de leurs minerais par un procédé artificiel analogue au procédé naturel que nous venons de décrire.

En étudiant de très-près les circonstances qui accompagnent la formation dans la nature de plusieurs produits cristallins, M. Becquerel est parvenu à démontrer leur origine électro-chimique et à les former artificiellement. C'est ainsi que, si les pyrites se produisent très-fréquemment dans les tourbières, cela tient à la création de couples voltaïques au moyen des matières carbonacées en contact avec divers composés de fer, et notamment des proto-sulfates; il s'y forme également des phosphates de fer. Toutefois, il est assez difficile, dans ces formations naturelles, de distinguer la part de l'action électro-chimique de celle de l'action chimique pure. Cela est surtout vrai quand il s'agit des effets qui résultent de l'action des dissolutions les unes sur les autres, ou de celle d'une dissolution sur une substance insoluble et non conductrice. Toutefois, si c'est par l'affinité seule que commence l'action, l'électricité



qui est nécessairement produite ne tarde pas à exercer sa part plus ou moins grande dans la formation du produit. En voici un exemple fourni encore par M. Becquerel. Si l'on plonge un morceau de calcaire grossier, poreux, dans une solution de nitrate de cuivre, le nitrate réagit sur le carbonate de chaux; il se dégage du gaz acide carbonique en même temps qu'il se forme du nitrate de chaux qui se dissout, et du sous-nitrate de cuivre insoluble qui se dépose en cristaux sur la surface du calcaire. La réaction s'étend peu à peu de l'extérieur à l'intérieur par un effet d'imbibition, et ne s'arrête que lorsque le sous-nitrate formé, obstruant tellement les interstices moléculaires, l'action capillaire n'a plus lieu. Si l'on plonge dans une solution de bicarbonate alcalin un peu étendue le morceau de calcaire recouvert de cristaux de sous-nitrate de cuivre, il se forme, quand l'action est prolongée, un double carbonate alcalin et de cuivre d'une couleur bleu clair, lequel, immergé dans une solution de sulfate de cuivre, est décomposé de façon qu'il en résulte un carbonate bi-basique de cuivre, qui a la composition exacte de la *malachite*, quoiqu'il n'en ait pas toute l'apparence; ce qui tient à la différence entre les circonstances qui accompagnent la formation artificielle et celles qui accompagnent la formation naturelle de ce carbonate.

Les actions naturelles sont très-complexes; avant tout elles ont pour elles le temps, car ce sont en général des actions très-lentes, dans lesquelles la présence de l'air, celle de l'eau, soit pure, soit tenant en dissolution un plus ou moins grand nombre de substances diverses, le contact accidentel de deux corps et d'autres circonstances encore, jouent un rôle plus ou moins grand pour déterminer la formation de nouveaux produits. Si on examine de près les divers terrains qui constituent la croûte superficielle de notre globe, on voit que l'eau se trouve en assez grande quantité dans les différentes formations de cette croûte, et principalement dans les parties composées de sables, d'argiles, de roches poreuses ou fendillées ou simplement perméables à l'eau. Comme ces terrains s'étendent souvent à de grandes distances, s'il existe dans la terre de l'électricité ayant une tension suffisante, ils peuvent servir à la

transporter au loin, et même jusqu'aux substances métalliques qui composent les filons et qui conduisent l'électricité. Nous avons déjà vu les expériences qui prouvent la conductibilité du sol. Quant à celles destinées à constater la présence de courants terrestres, elles sont moins faciles. M. Fox et M. Becquerel ont cependant réussi à prouver l'existence de ces courants là où deux terrains d'une nature quelconque sont humectés, et que l'eau de l'un tient en dissolution des composés qui ne se trouvent pas dans l'autre. Il faut encore dans ces terrains la présence de substances conductrices, telles que des matières carbonacées, des pyrites, des galènes. On a en vain cherché à déterminer dans ces courants une direction générale; ce sont des courants partiels, ayant une direction qui ne dépend que de la position relative des matériaux qui concourent à leur production. Mais s'ils ne peuvent pas être considérés comme pouvant exercer une action sur l'aiguille aimantée, et par conséquent comme concourant aux phénomènes du magnétisme terrestre, on peut avec quelque certitude leur attribuer la décomposition de certaines substances, ainsi que la formation de nouveaux composés, principalement à l'état cristallin; décomposition et formation qui ont lieu par l'effet d'actions très-lentes, il est vrai, mais constantes.

Il existe encore une foule de phénomènes journaliers qui sont évidemment dus à l'action continue de l'air et de l'eau. Telle est en particulier l'altération qu'éprouvent les métaux exposés à cette action, soit dans l'atmosphère, soit dans la terre; la présence sur leur surface d'un oxyde ou d'un métal étranger accélère, il est vrai, beaucoup, par la production d'un courant, l'action chimique qu'ils éprouvent. Le fer et la fonte s'altèrent d'autant plus vite, qu'il y a déjà quelques points oxydés sur leur surface. Le plomb, dès qu'il est en contact avec un métal inoxydable, tel que l'or, est immédiatement attaqué et se recouvre rapidement d'une poussière blanche de carbonate de plomb. L'argent, qui n'éprouve aucune altération de la part de l'air humide, se recouvre, dans des lieux habités, d'une couche violette de sulfure de même métal, le soufre étant fourni par les émanations animales; l'effet a lieu en



général par cémentation quand le soufre qui agit sur l'argent est lui-même à l'état de combinaison. L'argent, par un long séjour dans la mer, se change en chlorure. Il est des cas où l'altération qu'éprouve le métal n'est que superficielle; tel est celui du zinc qui, exposé longtemps aux influences atmosphériques, se recouvre d'une couche de sous-oxyde qui, n'augmentant pas d'épaisseur, préserve l'intérieur de toute altération. La différence à cet égard est grande entre le fer et le zinc, ce qui tient probablement à leur état moléculaire différent; le fer, dont les particules au fond sont très-mobiles, ainsi que le prouvent les phénomènes magnétiques et les changements de structure intérieure qu'il présente, permet beaucoup plus facilement que le zinc l'effet de cémentation qui fait pénétrer l'oxydation et toute espèce d'altération chimique jusque dans toute la masse, sans qu'elles s'arrêtent à la surface. M. Sorel a mis à profit cette faible altération du zinc, une fois qu'il est recouvert d'une couche de sous-oxyde, pour préserver le fer des actions combinées de l'air et de l'eau. Il applique dans ce but une couche de zinc sur la surface de ce métal, après l'avoir décapé dans des acides qui ont servi à purifier les huiles; l'oxyde seul est enlevé; on sèche dans une étuve, puis on plonge le fer dans un bain de zinc en fusion; lors même qu'une parcelle de zinc serait enlevée, le fer ne serait pas attaqué par l'humidité à cause de l'action voltaïque, le fer et le zinc formant un couple dans lequel le fer est négatif; mais si le zinc était enlevé sur une grande étendue, le fer s'altérerait rapidement.

Davy, comme nous l'avons vu <sup>1</sup>, avait eu déjà longtemps auparavant l'idée d'appliquer le même principe à la conservation du cuivre qui sert de doublage aux vaisseaux, afin de le préserver de l'action corrosive de l'eau de mer; car lorsqu'on laisse un morceau de cuivre poli dans l'eau de mer, il ne tarde pas à s'altérer sous l'influence de l'eau, de l'oxygène et des substances salines qu'elle renferme. A la suite de nombreuses expériences, Davy trouva qu'en soudant çà et là de

<sup>1</sup> Tome II, page 623.

petites plaques de fonte ou de zinc sur la surface du cuivre, il n'y avait ni corrosion ni diminution dans ce métal après plusieurs semaines d'immersion dans la mer, lors même que pendant ce temps il avait été exposé au mouvement de la marée; mais, pour arriver à ce résultat, il fallait que la surface du métal protecteur fût comprise entre  $\frac{1}{40}$  et  $\frac{1}{150}$  de celle du cuivre; si elle était moindre, par exemple comprise entre  $\frac{1}{200}$  et  $\frac{1}{400}$ , le cuivre éprouvait une perte de poids d'autant plus forte que le protecteur était plus petit. Mais on ne tarda pas à remarquer que le cuivre, devenant le pôle négatif d'un couple, il s'y déposait des substances alcalines et terreuses, en particulier du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie, sur lesquelles des plantes et des coquilles se fixaient, d'où résultait une augmentation de poids assez forte pour que la marche des navires en fût retardée. Cet inconvénient fut trouvé assez grand pour faire renoncer à ce moyen de préserver le doublage en cuivre, et on chercha à arriver au même but en substituant au cuivre du bronze composé de 94 parties de cuivre et de 6 d'étain, dont les particules sont comme autant de petits couples voltaïques. Les essais, sauf quelques exceptions, montrèrent l'avantage de cette substitution. Toutefois, il doit arriver que, l'action corrodante de l'eau de mer s'exerçant sur les particules d'étain, tandis que le cuivre reste intact, celui-ci finisse par se changer en une masse spongieuse qui, à son tour, est aussi attaquée. Dans tous les cas, d'ailleurs, le cuivre n'est préservé que parce que, faisant partie d'un couple voltaïque, il se dégage sur sa surface de l'hydrogène qui le désoxyde à mesure que l'action de l'eau de mer tend à l'oxyder, opération qui doit finir par altérer son état moléculaire en le désagrégant.

On avait tenté d'appliquer le même moyen de préservation à divers objets en fer, et en particulier aux instruments de chirurgie; mais on y a renoncé, vu que le but n'était point atteint, l'effet protecteur ne pouvant se produire qu'autant qu'il peut y avoir formation de couple voltaïque, et par conséquent présence de l'eau ou d'un conducteur humide quelconque; la simple exposition dans l'air ne suffit pas. Le meilleur



leur mode de préservation, dans ces cas-là, consiste à revêtir l'objet qu'on veut préserver d'une couche d'un métal inoxydable d'or ou de platine. Nous verrons, dans un paragraphe suivant, les ressources qu'offre à cet égard l'application de l'électricité voltaïque, tout en renvoyant aux travaux de Van-Beck et de Schœnbein pour ce qui concerne la protection galvanique du fer.

Après ce coup d'œil général jeté sur les propriétés de l'électricité qui sont essentiellement utilisées dans les applications chimiques, nous allons entrer dans quelques détails plus circonstanciés sur celles de ces applications dont l'expérience a consacré les avantages et qu'elle a rendues usuelles; elles peuvent se classer sous trois chefs : extraction et préparation des métaux, application des métaux en couches minces, et enfin galvanoplastie ou moulage des métaux.

### § 2. Application à la préparation des corps simples.

Davy est le premier qui eut l'idée d'employer la force dynamique de l'électricité à séparer des éléments unis par une puissance d'affinité trop grande pour céder aux forces chimiques ordinaires. Nous avons déjà vu comment il parvint à décomposer la soude, la potasse et presque tous les oxydes alcalins et terreux<sup>1</sup>. Le potassium et le sodium s'obtiennent plus facilement et en plus grande quantité lorsqu'on se sert de mercure pour électrode négatif. On pratique dans ce but une cavité dans un fragment de potasse ou de soude légèrement humecté, et on la remplit de mercure; ce fragment est ensuite placé sur une lame de platine qui communique avec le pôle positif d'une pile dont le pôle négatif aboutit à un fil de platine qui plonge dans le mercure. L'alcali et l'eau sont décomposés, et le radical de l'alcali, en se combinant avec le mercure, forme un amalgame qu'on met dans l'huile de naphte pour le préserver de l'action de l'air. Puis, pour obtenir le métal pur, on place l'amalgame dans un tube recourbé aux deux extrémités dont

<sup>1</sup> Tome II, page 284.

on a chassé préalablement l'air. En chauffant l'extrémité où se trouve l'amalgame, on volatilise le mercure, et le métal reste; on a soin, pour le préserver de l'oxydation, de le conserver dans l'huile de naphte. C'est en opérant de la même manière, mais en se servant d'un sel ammoniacal (carbonate ou hydrochlorate), que Berzélius obtint l'amalgame ammoniacal qui lui fit croire à l'existence dans l'ammoniaque d'un métal analogue au potassium et au calcium, et qu'il nomma ammonium. L'apparence du phénomène est en effet tout à fait favorable à cette manière de voir; on aperçoit le mercure où plonge l'électrode négatif se gonfler, s'épaissir, prendre une consistance butireuse et une couleur blanc d'argent, en même temps que le volume devient cinq à six fois plus considérable. Mais quand on retire cet amalgame, il se convertit rapidement en ammoniaque avec dégagement d'hydrogène, et le mercure reprend son état naturel. MM. Gay-Lussac et Thénard, qui avaient également étudié avec soin cet amalgame, le considèrent comme le résultat de la dissolution de l'hydrogène et de l'ammoniaque dans le mercure; ce qu'il y a de certain, c'est qu'il ne peut avoir de durée permanente, et qu'on n'a jamais pu isoler l'ammonium.

Nous ne nous arrêterons pas aux divers résultats obtenus par Davy, qui tout en lui démontrant l'existence des radicaux métalliques dans les divers oxydes alcalins et terreux, ne lui permirent pas de recueillir une assez grande quantité de ces nouveaux métaux pour en étudier les propriétés diverses; nous ne reviendrons pas non plus sur la méthode de M. Becquerel, qui, au moyen de petites actions, mais longtemps prolongées, a réussi à obtenir plusieurs de ces métaux à l'état cristallin. Nous arrivons immédiatement aux procédés au moyen desquels M. Bunzen est parvenu à préparer par voie galvanique, d'une manière beaucoup plus prompte et en beaucoup plus grande quantité, la plupart des métaux dont nous venons de parler, et en particulier le magnésium, le barium, l'aluminium, le calcium, etc. C'est sur les chlorures de ces métaux qu'agit M. Bunzen, soit en les dissolvant dans l'eau de manière à avoir une dissolution concentrée dont il élève la température