

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 terreux¹. 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

¹ 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 considérèrent 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

en même temps qu'il la soumet à l'action décomposante du courant électrique, soit en les faisant fondre à l'état anhydre dans un creuset de porcelaine fortement chauffé et en se servant pour électrodes de charbon de coke bien recuit semblable à celui dont il fait usage pour sa pile.

M. Bunzen estime que dans ce genre de décompositions électrolytiques il faut avoir égard à la *densité* du courant, c'est-à-dire à son intensité divisée par la surface de l'électrode sur lequel se dépose le métal réduit; suivant lui, la faculté que possède le courant de vaincre les affinités augmente avec cette densité. Voici la disposition adoptée par M. Bunzen pour obtenir une grande densité capable de vaincre les affinités chimiques les plus énergiques. Un creuset de charbon rempli d'acide chlorhydrique forme l'électrode positif de la pile; ce creuset est placé lui-même dans un creuset de porcelaine qu'on chauffe dans un bain-marie. Au centre du creuset de charbon on place un petit vase poreux, destiné à recevoir le liquide à décomposer; on y plonge une lame de platine étroite qui sert d'électrode négatif. On voit que, grâce à cette disposition, le courant rayonne de toute la surface intérieure du creuset de charbon sur la surface très-peu étendue de la lame ou du fil de platine. Dans ces conditions le chrome, le manganèse et beaucoup d'autres métaux se déposent avec la plus grande facilité des solutions aqueuses de leurs chlorures. C'est ainsi qu'en opérant sur une dissolution de proto-chlorure de chrome on peut obtenir du chrome métallique en plaques de plus de 50 millimètres carrés; ces plaques sont cohérentes, mais friables; la surface en contact avec la lame de platine est parfaitement polie et brillante. Le chrome, qu'on ne peut obtenir à l'état de pureté que par ce procédé, ressemble parfaitement au fer quant à son aspect extérieur. Si l'on diminue graduellement l'intensité du courant, la réduction du métal cesse peu à peu et est remplacée par la production de l'oxydure de chrome anhydre. Le chlorure de manganèse se comporte exactement comme le proto-chlorure de chrome; on peut obtenir du manganèse métallique en plaques de plus de 100 millimètres carrés, friables et brillantes d'un côté. Ce métal s'oxyde à l'air humide presque aussi

facilement que le potassium. En diminuant l'intensité du courant on obtient, au lieu de manganèse métallique, de l'oxyde manganéso-manganique noir. — Si on remplace la lame de platine par un fil de platine amalgamé, on parvient à réduire le barium et le calcium en opérant avec des dissolutions chaudes et concentrées des chlorures de ces métaux acidulées par l'acide chlorhydrique. La réduction du barium se fait plus facilement que celle du calcium, car dans le cas du calcium l'électrode négatif de platine se recouvre très-vite d'une couche de chaux qui interrompt le courant; il faut donc, si l'on veut obtenir des quantités un peu notables de métal, détacher souvent la couche qui recouvre le fil et amalgamer celui-ci de nouveau. Il n'est pas nécessaire de faire remarquer que l'on obtient ainsi des amalgames de calcium et de barium, d'où l'on retire facilement les deux métaux en les chauffant de manière à volatiliser le mercure, dans un courant de gaz hydrogène.

Avant de passer au second procédé employé par M. Bunzen, celui où l'on agit, non sur des dissolutions aqueuses de chlorures, mais sur les chlorures anhydres amenés à l'état de fusion par une haute température, nous ne pouvons laisser passer sans une observation critique l'influence attribuée par le savant allemand à ce qu'il nomme la densité du courant. Il nous est impossible d'admettre qu'un même courant puisse avoir une puissance de décomposition plus ou moins grande, suivant qu'il est plus ou moins concentré. Sa puissance décomposante ne peut provenir que de l'énergie de la force électro-motrice qui lui donne naissance et non de son mode de distribution dans le liquide qu'il traverse. Le degré de concentration de ce liquide, joint au peu d'étendue de la surface négative, n'ont d'autre effet que de rendre, d'une part, la décomposition plus rapide, et d'accumuler, d'autre part, sur un plus petit espace la couche métallique qui provient de cette décomposition. Il en résulte que les éléments métalliques ne sont pas de nouveau attaqués par la solution toujours plus ou moins acide, à mesure qu'ils se déposent, comme cela a lieu lorsqu'étant répartis sur une surface très-étendue, ils y forment une couche très-mince. C'est exactement ce qui se

passé dans la décomposition de l'eau acidulée, où l'on n'aperçoit pas de gaz sur la surface des électrodes de platine quand ceux-ci ont une très-grande surface, et que le courant n'est pas très-fort, quoique cependant capable d'opérer la décomposition; les bulles de gaz se trouvent tellement disséminées sur ces grandes surfaces, et sont par conséquent si petites, qu'elles se dissolvent dans le liquide à mesure qu'elles se déposent, et cependant on a dans la polarisation des électrodes la preuve que la décomposition a lieu. Nous n'insisterons pas sur ce point; il nous serait, du reste, facile de montrer de bien des manières que l'idée que les propriétés spécifiques d'un courant peuvent varier avec sa densité ne peut être admise.

C'est d'abord à la préparation du magnésium que M. Bunzen a appliqué sa méthode, qui consiste à opérer sur le chlorure fondu; Davy avait obtenu ce métal au moyen de l'action combinée du courant et du mercure qui s'amalgamait avec le métal au fur et à mesure de sa réduction; mais il lui fallait plus de temps pour le magnésium que pour les métaux des terres alcalines. M. Becquerel avait réussi, au moyen des actions lentes, en opérant sur du chlorure de magnésium, dans lequel plongeait une lame de platine servant d'électrode négatif à une pile faiblement chargée, à obtenir sur cette lame de petits cristaux octaèdres d'un blanc argentin, qui possèdent toutes les propriétés du magnésium. M. Bunzen prend du chlorure de magnésium bien desséché; il l'introduit dans un creuset de porcelaine vernie, dont la cavité intérieure est divisée en deux compartiments au moyen d'une paroi en porcelaine poreuse qui ne plonge pas tout à fait jusqu'au fond; un couvercle en porcelaine, percé de deux trous, recouvre le creuset; ces deux trous sont destinés à servir de passage à deux électrodes en charbon. Dès que le chlorure est entré en fusion, on tient les deux électrodes respectivement en communication avec les pôles d'une pile de dix couples de Bunzen ou de Grove; la décomposition a lieu aussitôt, le chlore se dégage dans l'un des compartiments et le magnésium dans l'autre; comme ce métal est moins dense que le chlorure, on a soin de le retenir

dans le liquide au moyen d'entailles dirigées obliquement de bas en haut qu'on a pratiquées dans l'électrode de charbon, sur lequel il doit se déposer; autrement il monterait à la surface et serait brûlé. On peut obtenir ainsi en peu de temps un culot de magnésium du poids de plusieurs grammes. C'est un métal blanc et brillant comme l'argent; il offre une cassure cristalline. On peut le limer, le scier et le laminier; à la température ordinaire, il est aussi ductile que le zinc, avec lequel il a beaucoup de rapports. Sa densité est de 1,743.

L'aluminium a été préparé par M. Bunzen de la même manière que le magnésium, en opérant sur un chlorure double d'aluminium et de sodium, vu que le chlorure d'aluminium pur ne se fond pas, mais se volatilise à une température peu élevée. M. Deville qui, de son côté, avait préparé l'aluminium par une méthode analogue, c'est-à-dire par la décomposition électrolytique du chlorure double d'aluminium et de sodium, avait trouvé, après beaucoup d'essais, un grand avantage à modifier le procédé qu'avait adopté M. Bunzen pour le magnésium. Voici celui auquel il s'était arrêté. On prépare le bain à décomposer en mêlant dans une capsule de porcelaine chauffée à 200° environ, 2 parties de chlorure d'aluminium et 4 parties de sel marin sec et pulvérisé; la combinaison s'effectue bientôt avec dégagement de chaleur, et on obtient un liquide très-fluide. On remplit de ce liquide jusqu'à la même hauteur verticale un creuset de porcelaine vernie et un tube poreux bien sec placé au milieu du creuset, dont il traverse le couvercle au moyen d'un large trou dans lequel il est introduit à frottement dur. Ce même couvercle est percé d'une fente pour laisser passer une lame de platine large et épaisse qui sert d'électrode négatif, tandis qu'un nouveau cylindre de charbon de cornue introduit dans le tube poreux sert d'électrode positif. Il faut avoir soin de maintenir le fond du tube poreux à quelques centimètres de distance du fond du creuset de porcelaine et de chauffer constamment le creuset, que par précaution on introduit dans un creuset de terre plus grand. Dès qu'on fait passer le courant d'une pile, l'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine; le chlore,

avec un peu de chlorure d'aluminium, se dégage dans le vase poreux avec production de fumée, qu'on fait disparaître en introduisant de temps en temps du sel marin sec et pulvérisé dans le vase poreux. Il ne faut qu'un petit nombre de couples (deux suffisent à la rigueur) pour décomposer le chlorure double, qui ne présente que peu de résistance à l'électricité. On enlève de temps en temps la lame de platine quand elle est suffisamment chargée du dépôt métallique et salin qu'on détache et qu'on fond dans un creuset de terre. Après le refroidissement, on traite par l'eau cette matière pour dissoudre le sel marin, et on obtient une poudre cristalline grise qu'on réunit en culots par plusieurs fusions successives en employant comme fondant le chlorure double d'aluminium et de sodium. On trouve toujours à la fin de l'opération dans le vase poreux une grande quantité de charbon qui se détache de l'électrode positif.

L'aluminium obtenu de cette manière n'est jamais très-pur, à moins qu'on n'emploie du chlorure d'aluminium extrêmement pur¹; mais M. Deville l'obtient à un très-grand degré de pureté en le préparant par le sodium. On sait à quel degré de perfection le savant chimiste français a porté ce mode de préparation, qu'il a réussi à rendre très-économique². Nous

¹ M. Deville a remarqué que, lorsqu'on décompose par la pile un chlorure d'aluminium et de sodium impur, on obtient une matière métallique qui, le plus ordinairement, est de l'aluminium combiné avec une petite quantité de charbon, et surtout avec du silicium. Le silicium s'en sépare avec facilité lorsqu'on attaque cette fonte par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique, concentré et bouillant. Ce silicium est en lames métalliques, brillantes, semblables à la limaille de platine. Cependant ce n'est pas un véritable métal, et M. Deville, qui a préparé en grande quantité le silicium par des procédés purement chimiques et qui en a étudié toutes les propriétés, croit que cette forme du silicium est au silicium ordinaire ce qu'est le graphite au charbon.

² M. Deville a perfectionné assez la fabrication du sodium pour que ce métal ne lui revienne qu'à un peu moins de 10 fr. le kilogramme; il a également réussi à fabriquer le chlorure d'aluminium pour 3 fr. le kilogramme; mais le prix de revient de l'aluminium lui-même n'a pu être encore fixé à cause de l'imperfection des appareils employés jusqu'ici, qui faisait que près des trois quarts du sodium et de l'aluminium étaient brûlés et détruits en pure perte. Il est à espérer qu'on parviendra à éviter ces inconvénients et à obtenir l'aluminium à un prix

ne pouvons nous étendre sur ce sujet, qui sort tout à fait de notre cadre, puisqu'il s'agit d'un procédé purement chimique; nous nous bornerons à ajouter que l'aluminium est un métal qui, à cause de ses propriétés remarquables, finira très-probablement par devenir usuel, et, si ce n'est pas à la pile voltaïque qu'on devra le posséder en grande quantité, ce sera toujours du moins à elle qu'on devra la découverte de son existence. L'aluminium, quoique d'une densité très-faible (2,56 et 2,67 quand il a été passé au laminoir), a beaucoup de dureté et d'élasticité; il est blanc comme l'argent, seulement un peu bleuâtre; il est très-malléable, très-ductile et très-bon conducteur de l'électricité. Il fond à une température plus élevée que le zinc, mais plus basse que l'argent. L'écroutissage exerce une grande influence sur les propriétés de l'aluminium; ainsi, au moment où il vient d'être coulé, il a la dureté de l'argent vierge à peu près; quand il vient d'être écroui, il ressemble presque à du fer pour la dureté et l'élasticité. Il a, surtout lorsqu'il est pur, une sonorité excessive; suspendu à un fil et frappé d'un corps sec, un lingot d'aluminium produit le son d'une cloche de métal. Mais ce qui le rend surtout précieux pour l'usage, c'est la résistance qu'il présente à l'action des acides et des agents qui attaquent la plupart des métaux usuels. Il est même à cet égard supérieur à l'argent, et surtout à l'étain, qu'il pourrait remplacer avec avantage dans une foule d'usages économiques. Du reste, le rang électro-chimique de l'aluminium, qui a été déterminé par Wheatstone à Londres, et par M. Hulot à Paris, le place bien dans le nombre des métaux les moins attaquables.

La méthode qui a servi à la préparation du magnésium et de l'aluminium a été également, avec quelques modifications, appliquée par M. Matthiessen à la préparation du calcium et du strontium, ainsi qu'à celle du lithium. Pour obtenir le strontium, M. Matthiessen place un petit vase poreux dans

peu éloigné de 5 fr. le kilogramme, qui est celui qu'indique la théorie du procédé. On comprend que, vu son peu de densité, l'aluminium sera, à volume égal, d'un prix très-inférieur à celui des autres métaux, tels que l'argent, avec lesquels il a un si grand nombre de rapports.

un petit creuset, et, après avoir mis dans les deux vases du chlorure de strontium mélangé avec un peu de sel ammoniac, de manière que le niveau du chlorure fondu soit un peu plus élevé dans le vase poreux que dans le creuset, il fait aboutir dans ce dernier vase l'électrode négatif qui consiste dans un fil de fer très-fin enroulé autour d'un fil plus gros qu'on engage dans un tuyau de pipe, de manière que ce dernier fil ne dépasse que de 2 millimètres l'extrémité inférieure de ce tuyau ; l'électrode positif est un cylindre creux de fer placé dans le creuset et qui entoure le vase poreux. Il faut régler la chaleur pendant l'opération, de manière qu'il se forme une croûte à la surface du chlorure fondu dans le vase poreux ; le métal se rassemble au-dessous de cette croûte. Le strontium ressemble au calcium pour la couleur ; il se présente sous forme de lames brillantes d'un jaune de laiton clair, mais plus foncé cependant que la couleur du calcium. Sa densité est de 2,54, tandis que celle du calcium est de 1,578 en moyenne ; dans la série électro-chimique, le strontium se trouve placé entre le calcium et le magnésium. Comme le calcium, il décompose facilement l'eau, s'oxyde à l'air humide et brûle avec un vif éclat quand on le chauffe.

Pour préparer le lithium, il suffit d'agir sur du chlorure de lithium pur fondu dans un petit creuset de porcelaine avec un courant de 4 à 6 couples, en prenant pour électrode positif une petite baguette de charbon de gaz, et pour électrode négatif un fil de fer de l'épaisseur d'une aiguille à tricoter. Après quelques secondes, il se forme au-dessus de la surface du chlorure fondu un petit globule de lithium qui s'attache au fil de fer et qui, au bout de deux ou trois minutes, atteint la grosseur d'un petit pois. Pour l'obtenir, on soulève le fil de fer avec le globule qui y est attaché au moyen d'une cuiller en fer. On retire ensuite le fil du métal encore fondu, qui est garanti du contact de l'air par une couche de chlorure de lithium. Après avoir laissé refroidir la cuiller sous l'huile de naphte, on enlève le métal avec un canif. En répétant ces opérations de trois en trois minutes, on parvient à réduire en très-peu de temps une once de chlorure de lithium. Ce métal,

quand il vient d'être fraîchement coupé, possède la couleur de l'argent, mais il se ternit rapidement au contact de l'air. Il fond à 180° cent. ; il est plus dur que le potassium et le sodium ; mais il est plus mou que le plomb, quoiqu'il puisse être tiré en fil comme lui. C'est le plus léger de tous les métaux connus ; il flotte à la surface de l'huile de naphte ; sa densité est de 0,5936. Le lithium est beaucoup moins oxydable que le potassium et le sodium ; il s'enflamme à une température très-supérieure à celle de son point de fusion ; jeté sur l'eau, il s'oxyde, mais ne fond pas comme le sodium. La silice, le verre et la porcelaine sont attaqués par le lithium à une température inférieure à 160°.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur l'application des forces électriques à la réduction des métaux alcalins et terreux ; ce que nous avons dit suffit pour en faire comprendre l'importance. Il est vrai qu'on a trouvé, pour le plus grand nombre de ces métaux, des modes de préparation purement chimiques plus économiques, et, dans quelques cas, plus faciles que le mode électro-chimique ; mais c'est à ce dernier mode qu'on doit, comme nous l'avons déjà remarqué, d'avoir, entre les mains de Davy, fait découvrir l'existence de ces métaux jusqu'alors inconnus, et il n'est pas improbable qu'il ne devienne une fois plus usuel quand on aura réussi à se procurer à bon marché le courant électrique.

Toutefois, M. Becquerel a déjà cherché à faire entrer dans le domaine industriel l'emploi de l'électricité pour le traitement électro-chimique des minerais d'argent, de plomb et de cuivre. Il nous serait difficile de donner une description complète des essais nombreux tentés par l'illustre physicien et des procédés auxquels il s'est arrêté. On en trouvera tous les détails dans le deuxième volume de son *Traité de l'Électricité*. Nous nous bornerons à indiquer brièvement les principes qui l'ont dirigé et quelques-uns des résultats qu'il a obtenus à la suite de travaux nombreux et persévérants.

Nous ne nous arrêterons pas aux préparations à faire subir aux minerais pour les rendre susceptibles d'être traités électro-chimiquement ; le traitement des minerais d'argent, de

plomb et de cuivre, par la voie humide, repose sur la propriété que possèdent le chlorure d'argent et le sulfate de plomb de se dissoudre dans une solution saturée de sel marin (chlorure de sodium) et le sulfate de cuivre dans l'eau. Il faut donc chlorurer l'argent dans les minerais; ce qui se fait de différentes manières, soit par voie humide, soit par voie sèche ou de grillage; cela dépend de l'état de combinaison de l'argent dans le minerai: la voie humide doit être employée si l'argent est à l'état métallique ou à l'état de simple sulfure; la voie sèche est nécessaire si l'argent est à l'état de double sulfure. Quant au plomb, il faut le sulfater, ce qui se fait en agissant, soit par voie humide, soit par voie sèche, sur le minerai de plomb, qui est ordinairement de la galène, soit sulfure de plomb. Il existe une galène argentifère dont on peut à la fois sulfater le plomb et chlorurer l'argent au moyen d'un grillage opéré sur le minerai qu'on mélange avec une certaine proportion de sel marin. Le cuivre se trouvant dans les minerais à l'état métallique, d'oxyde ou de sulfure, il faut, pour le sulfater, employer la voie humide dans les deux premiers cas et le grillage dans le dernier. Des précautions particulières sont nécessaires pour opérer ce grillage quand on agit, comme c'est le cas le plus fréquent, sur des sulfures multiples, et en particulier sur le cuivre pyriteux, qui est une combinaison de sulfure de cuivre et de sulfure de fer.

Les minerais d'argent, de plomb et de cuivre étant chlorurés ou sulfatés, et les dissolutions des composés métalliques étant faites dans l'eau salée ou simplement dans l'eau, s'il s'agit du cuivre, on parvient à obtenir ces trois métaux à l'état métallique, soit en plongeant dans leurs dissolutions des métaux plus oxydables, soit en faisant intervenir une action électrique extérieure. Le premier moyen, qui consiste à décomposer immédiatement la dissolution de chlorure d'argent au moyen du fer, du plomb ou du cuivre, est très-imparfait, en ce qu'il ne permet pas de réduire tout l'argent renfermé dans la dissolution et en ce que l'argent réduit n'est jamais tout à fait pur. Aussi nous ne nous en occuperons pas, non plus que de celui qui consiste à précipiter l'argent par la chaux ou

par une autre base puissante, et qui est également peu satisfaisant.

Dans le traitement électro-chimique proprement dit, on se sert de couples voltaïques composés de zinc, de fer ou de plomb, associés à des lames de cuivre, de fer-blanc ou à des morceaux de charbon bien recuit, qui sont mis en contact immédiat avec la dissolution métallique, tandis que les métaux oxydables sont placés dans un vase poreux, rempli seulement d'eau salée et plongeant dans cette dissolution, puis mis en communication métallique avec le cuivre, le fer-blanc ou le charbon. Il résulte de cette combinaison voltaïque un courant électrique qui décompose le chlorure d'argent, et qui peut même décomposer d'autres composés métalliques si l'on se sert du zinc pour métal oxydable; le zinc amalgamé est encore préférable. Il faut aussi employer le mercure pour établir le contact entre les lames positives et négatives d'une part, et le fil conducteur qui doit les unir d'autre part. M. Bécquerel a trouvé qu'en réunissant un certain nombre d'appareils simples, de manière à former une pile (de six couples, par exemple), on accélère la décomposition du chlorure sans augmentation de dépense. Ainsi, dans l'espace de six heures, une lame de l'appareil composé de six couples, a fourni 0^{gr},690 d'argent, tandis que, dans le même temps, un seul couple agissant seul en a fourni la moitié. Dans les deux cas, c'était également sur la lame négative du couple que se déposait l'argent. On peut également intercaler dans le circuit de deux ou plusieurs couples, semblables à ceux dont nous venons de parler, un couple indépendant formé d'une lame de zinc amalgamé et d'une lame de fer-blanc; il en résulte une augmentation sensible d'effet, surtout si on a soin de chauffer jusqu'à l'ébullition le couple indépendant; mais alors il faut remplacer la lame de fer-blanc, qui est attaquée à chaud par la dissolution saline, par un morceau de charbon des cornues à gaz. Quel que soit le système employé, on remarque toujours que, dans les premières heures du traitement électro-chimique, les 0,75 de l'argent sont enlevés, et que le reste a beaucoup de peine à être séparé de la dissolution.

Sans nous arrêter au traitement des minerais de plomb et de cuivre, pour lesquels M. Becquerel suit des procédés analogues à celui dont nous venons de parler pour l'argent, nous nous bornerons à dire qu'il résulte des nombreuses recherches faites par ce physicien, que les minerais d'argent peuvent être traités sans difficulté par le procédé électro-chimique, pourvu que le sel marin soit à bas prix ou qu'il y ait suffisamment de bois dans la localité pour opérer un grillage quand la chloruration ne peut pas être faite par voie humide. Cependant, dans l'état actuel de la méthode électro-chimique, on préfère en pratique le système plus simple de l'amalgamation mexicaine ou de Freyberg. Ce ne serait qu'au cas où le mercure viendrait à manquer qu'on recourrait au procédé électro-chimique, qui est le seul praticable lorsqu'il s'agit du traitement des galènes argentifères et des pyrites cuivreuses argentifères.

Toutefois, si l'emploi des forces électriques n'a pas pu encore prendre rang dans la grande industrie pour l'extraction des métaux de leurs minerais et s'il est resté un procédé plutôt scientifique, il existe néanmoins quelques cas particuliers, outre ceux que nous avons indiqués dans ce paragraphe, dans lesquels cette partie de la métallurgie peut mettre à profit avec avantage l'action d'un courant voltaïque, c'est lorsqu'il s'agit de l'extraction de métaux précieux tels que l'or, des dissolutions qui n'en renferment plus qu'une faible quantité. Pour découvrir la présence de l'or dans une dissolution de ce métal dans l'eau régale (acide nitro-muriatique), il suffit d'un couple zinc et platine dont le zinc plonge dans une dissolution de sel marin séparée de la dissolution d'or dans laquelle plonge le platine, au moyen d'un peu d'argile humide. Le platine a la forme d'un fil fin dont le bout libre passe dans un tube de verre dont il dépasse de quelques millimètres l'extrémité qui est soudée à la lampe. C'est sur ce bout de fil de platine que se précipite l'or, ce qui permet non-seulement de constater la présence d'une petite quantité d'or dans une dissolution, mais encore de la recueillir. On s'assure qu'il ne reste plus d'or dans la dissolution, en remplaçant le premier fil de

platine par un second disposé d'une manière semblable; et dès qu'on est sûr ainsi que l'opération est terminée, on coupe le fil recouvert d'or à ras du tube, puis on le pèse, on dissout l'or dans l'eau régale étendue, on pèse de nouveau le fil, et la différence donne le poids de l'or. On évite toute perte d'or en fixant à l'extrémité du fil de platine une capsule du même métal d'un très-petit diamètre, dont la surface extérieure est recouverte de vernis, afin que l'or se précipitant dans l'intérieur puisse être recueilli en entier.

Le même procédé peut être appliqué à séparer l'or d'une dissolution qui renferme d'autres métaux. Pour séparer l'or du cuivre, on prend un couple cuivre et platine, dont le platine plonge dans la dissolution d'or et de cuivre dans l'eau régale, et le cuivre dans une dissolution de cuivre dans le même liquide à peu près au même degré de concentration, séparée de la première par un diaphragme en terre poreuse. Le courant électrique qui résulte de l'action du protochlorure de cuivre sur le cuivre décompose le chlorure d'or et dépose l'or seul sans une trace de cuivre sur le platine. Une expérience, dans laquelle on avait introduit dans une solution concentrée de cuivre une dissolution renfermant 0^g,032 d'or, a montré qu'on pouvait retirer par le procédé que nous venons d'indiquer, à un milligramme près, tout l'or renfermé dans la dissolution; car la lame de platine sur laquelle l'or s'était déposé, et qui pesait 0^g,224 avant l'expérience, en a pesé 0^g,255 après, ce qui montrait que le poids de l'or retiré était de 0^g,031. On peut séparer de la même manière l'or du fer et du plomb en prenant dans le premier cas une dissolution de perchlorure de fer et une lame de fer ou de cuivre si la dissolution renferme du cuivre outre le fer, et dans le second une lame de cuivre. On obtient ainsi l'or renfermé dans les dissolutions à un milligramme près. L'emploi du cuivre comme métal positif a l'avantage de donner, lorsqu'il est associé avec le platine pour former un couple, un courant qui n'a que la puissance nécessaire pour décomposer le chlorure d'or, ce qui fait que l'or seul se dépose sur le platine, ainsi qu'on peut le constater directement au moyen de réactifs. Nous avons insisté sur ces détails,

parce que dans les arts où l'on fait usage de l'or, et en particulier dans l'art de la dorure et dans celui de la mise de l'or en couleur, il est important de pouvoir retirer tout l'or qui reste quelquefois en minime quantité dans les dissolutions dont on fait usage, la précipitation par le fer et par le sulfate de fer, qui est le moyen employé pour séparer l'or, étant insuffisante.

La différence si grande qui existe entre les propriétés électro-chimiques de l'or et celles des métaux avec lesquels on l'allie, m'avaient fait penser qu'on pourrait, en formant un couple dans l'acide nitrique très-pur avec l'or pur et l'or allié, déterminer par le degré d'intensité du courant le titre de l'alliage. Plusieurs essais que j'ai faits, tout en me donnant des résultats satisfaisants, sont restés, quant à la précision, au-dessous des méthodes ordinaires. M. Oersted, qui avait le premier tenté ce moyen de faire des essais en l'appliquant à l'argent, avait également trouvé que ce ne peut être qu'un procédé approximatif. Toutefois il peut présenter des avantages dans certains cas particuliers où les autres procédés sont difficilement applicables.

§ 3. Application à la formation de dépôts métalliques en couches minces. — Dorure, argenture, etc.

Nous avons vu dans le § 1^{er} que lorsqu'on plonge dans une dissolution métallique un métal plus oxydable que celui qui est en combinaison, ce dernier se précipite à l'état métallique en formant sur la surface du premier un dépôt tantôt pulvérulent, tantôt plus ou moins adhérent; nous avons remarqué que ces effets proviennent du concours simultané de l'affinité et des forces électriques. On avait déjà depuis assez longtemps mis à profit ce genre d'actions pour produire des dépôts adhérents dans certains cas particuliers; mais le plus remarquable est celui de l'étamage des épingles, car dans ce cas-là, contrairement au principe qui règle la précipitation des métaux, c'est le plus oxydable, l'étain, qu'on fait précipiter sur le moins oxydable, le cuivre ou le laiton. Or, pour obtenir ce résultat,

ce n'est point l'affinité chimique seule, mais la puissance voltaïque d'un couple qu'on employait. En effet, on jette un paquet d'épingles non étamées dans une dissolution qui renferme avec divers sels de l'oxyde d'étain; il ne s'opère aucun effet, quelle que soit la durée de l'immersion; mais dès qu'on plonge dans la dissolution un morceau d'étain qui touche seulement l'une des épingles qui du reste sont toutes en contact métallique les unes avec les autres, tout le paquet s'étame aussitôt. Celles des épingles qui ne se trouvent pas en contact avec l'étain ne s'étament pas. Il est évident qu'il y a formation d'un couple voltaïque qui décompose le sel d'étain et transporte l'étain sur le cuivre des épingles, où il forme un dépôt adhérent. Cette adhérence n'est pas toujours facile à obtenir; dans l'étamage du fer, on l'obtient en plongeant des lames de tôle, dont la surface a été préalablement bien décapée, dans un bain d'étain recouvert de matières en fusion qui empêchent l'oxydation; il en est de même pour le zincage du fer; cependant, dans ce cas, le procédé électro-chimique est préférable. La pression ou le frottement produisent également l'adhérence, comme dans le cas du plaqué, en déterminant un contact plus immédiat entre les parties.

La dorure des métaux est, de toutes les opérations qui ont pour but d'obtenir un dépôt adhérent, celle qui a le plus exercé la sagacité des inventeurs. La dorure par simple immersion dans une solution neutre de chlorure d'or très-étendue a été l'une des premières méthodes employées pour le cuivre, et pour le fer qu'on recouvrait préalablement d'une couche de cuivre. Il en a été de même pour l'argenture; mais ces procédés de dorure et d'argenture ne donnèrent que des couches d'or et d'argent très-peu adhérentes et très-minces. On en était donc venu généralement à la dorure au mercure, qui consiste à recouvrir la pièce à dorer (de cuivre, de laiton ou d'argent), après l'avoir soigneusement décapée, d'un amalgame d'or, puis à la passer au feu; le mercure, s'évaporant, laisse l'or à la surface de la pièce, en couche plus ou moins épaisse et parfaitement adhérente. Mais dans la pratique de ce procédé, les ouvriers, exposés sans cesse au contact du mercure liquide ou à